

# ЛЮМИНОФОРЫ РЕШАЮТ ВСЕ

## В ПЛОСКОСТНЫХ ИНДИКАТОРАХ

Приборы отображения информации можно грубо классифицировать на два основных типа – светоизлучающие и светоклапанные. И хотя светоизлучающие приборы имеют более чем вековую историю, эффективность различных излучательных сред изучена значительно хуже, чем параметры модуляторов света. Но только результаты анализа излучательной среды позволят создать средства отображения информации с требуемыми современными системами характеристиками.

Такой анализ успешно провели российские ученые и на основе разработанной модели взаимодействия катодолюминофора с возбуждающим электронным пучком получили триады, намного превосходящие по своим характеристикам зарубежные образцы. И несмотря на то, что разработчики не смогли попасть на Брюссельский салон "Эврика'2000", их экспонаты смогли постоять за себя, получив во второй раз Золотую медаль Салона!

С начала 90-х годов помимо традиционных явлений люминесценции (газового разряда, фотолюминесценции, инжекционной и полевой электролюминесценции, низко- и высоковольтной катодолюминесценции – КЛ) начались интенсивные исследования явлений электролюминесценции в органических биполярных материалах и КЛ в средневольтном диапазоне энергий электронного пучка [1]. 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 пиксел (табл. 1). Особенно перспективны с точки зрения эффективности и потребляемой мощности плоские автоэмиссионные экраны (ПАЭ), КЛ которых возбуждается острыми катодами с диаметром острия в несколько нанометров.

Но поскольку в ПАЭ электронный пучок не сканирует экран, к используемым в них люминофорным материалам предъявляются дополнительные, ранее не рассматривавшиеся требования:

Н. Социн, В. Большухин

- потенциал зажигания КЛ  $E_{\text{зж}} \geq 50$  эВ;
- высокая и предельно высокая энергетическая и световая эффективности, соответственно, в среднеэнергетическом поддиапазоне при работе со скавжностью  $Q$  от 50 до 1000;
- управляемость вольт-яркостной характеристики КЛ;
- высокая линейность зависимости яркости от тока для обеспечения полноты полутоновых градаций цвета;
- высокая дисперсность зерен определенной формы размером 0,5–2,0 мкм, позволяющих наносить плотное покрытие КЛ-материала с минимальной шероховатостью ( $\delta < 0,2$  мкм);
- низкая адсорбционная способность люминофорного покрытия к остаточным газам в атмосфере прибора;
- полная химическая и радиационная устойчивость люминофора в условиях интенсивной электронной бомбардировки;
- исключая заряд поверхности вторичная эмиссия или весьма значительная (на три-четыре порядка выше, чем в обычных люминофорах) возбужденная катодопроводимость.

Очевидно, получить эффективный КЛ-материал без разработки всеобъемлющей модели взаимодействия катодолюминофора с электронным пучком нельзя.

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ

Первый критерий для выбора эффективного катодолюминофора основан на количественном соотношении между шириной запрещенной зоны материала ( $E_g$ ) и энергией, затрачиваемой на возбуждение в нем пары электрон-дырка ( $E_{ep}$ ), а именно –  $E_{ep} = 3E_g$  [2]. По этому критерию оценивался предельный энергетический выход КЛ  $\eta = hv/3E_g$ , где  $hv$  – энергия кванта излучения. При этом предполагалось, что порог зажигания КЛ составляет  $E_{\text{пор}} = 3E_g + E_0$  ( $E_0 \approx 30$  эВ). Отсюда  $E_{\text{пор}} = 50$  эВ. Энергетический выход КЛ увеличивается линейно с ростом энергии пучка. Предложенный критерий давал хорошие результаты при расчете предельного значения эффективности КЛ, но для описания характеристик многих известных люминофоров не подходил. Так, ширина запрещенной зоны оксида цинка равна 3,6–3,8 эВ, а порог возбуждения этого люминофора – 3 эВ. Для некоторых люми-

### Представляем авторов статьи

СОЦИН Наум Петрович. Кандидат химических наук.

Окончил физико-химический факультет МХТИ им. Д.И. Менделеева. Сфера научных интересов – физико-химические свойства люминофоров. Автор более 200 статей и изобретений.

БОЛЬШУХИН В. А. Кандидат технических наук. Окончил

РРТИ. Сфера научных интересов – метрология люминофоров. Автор более 50 статей и изобретений.

Контактный телефон: 465-8888.

Таблица 1. Параметры излучающих сред высокоразрешающих дисплеев и индикаторов

Светоизлучающая среда	Максимальная яркость элемента, $10^{-3}$ кд/м <sup>2</sup>	Средняя яркость изображения, кд/м <sup>2</sup>	Световая эффективность полноцветного VGA-экрана, лм/Вт	Спектральный диапазон излучательных сред, нм	Удельная мощность возбуждения, Вт/см <sup>2</sup>	Информационная емкость, бит/см <sup>2</sup>	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 Kr с фотолуминофором	25–50	80–150	1,0	400–620	0,05–0,5	10–20	20–40
Инжекционные диоды на Al <sup>III</sup> B <sup>V</sup>	100	30–50	1,0–1,2	480–650	0,01–0,5	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	10–100	Очень высокая крутизна
КЛ в низковольтных FED	1–5	100–300	1,2–2,0	450–650	1–5,0	10–100	20–40
КЛ в высоковольтных FED	1000	400–600	4,0–12,0	400–700	0,01–0,05	10 <sup>2</sup> –10	200

несцирующих монокристаллов, например рубина, наблюдается кристаллографическая анизотропия эффективности КЛ, что предложенный критерий выбора не предусматривал.

Для описания процессов переноса энергии первичного электронного возбуждения в кристаллофосфоре была использована плазменная модель Д. Пайнса [3]. Согласно этой модели, частота объемных плазменных образований (плазмонов)  $\omega_{pv}$ , связана с концентрацией  $N$ , массой  $m$  и зарядом электрона  $e$  следующим уравнением:

$$\omega_{pv} = (Ne^2/m)^{1/2}. \quad (1)$$

В многочисленных спектрах характеристических потерь электронов металлических и диэлектрических пленок экспериментально были обнаружены линии, близкие к значениям энергии плазмона, что подтвердило правомерность объемной плазменной модели Пайнса. В ходе изучения кристаллофосфоров была получена первичная корреляция между значением энергетической эффективности  $\gamma$  (отношение единичной мощности излучения к единичной мощности поглощения) и энергией плазмонов излучающей матрицы [4]. Однако прямые измерения выхода КЛ некоторых широкозонных люминофоров, таких как  $Y_3Al_5O_{12}Tb$  и  $YVO_4Eu$ , не подтвердили соответствия эксперимента и объемно-плазменной модели [5,6,7]. Это объяснялось тем, что в твердом теле коллективные образования формируются не только по объемному или поверхностному механизмам, но и в линейных химических связях, образованных частично локализованными электронами [6]. В этом случае концентрация электронов  $N_e$  отличается от принятой в расчетах Пайнса на величину координационного числа  $K$  основного структурного элемента твердого тела (кластера, элементарной ячейки, линейной цепи и т.п.). Применение линейно-плазменной и плазменно-кластерной моделей позволило решить все важнейшие задачи энергетики кристаллофосфоров – рассчитать предельное значение выхода КЛ, в том числе в сложных композиционных решетках и гомологических рядах излучающих соединений, таких как  $Ln_2O_2Chal$ ,  $LnOHal$ ,  $(LnO)Al$ ,  $Ln_3Al_{5-y}Me_yO_{12}$ , а также установить анизотропию выхода по кристаллографическим направлениям, влияние примесей и вакансий в кластере матрицы люминофора. Плазменно-кластерная модель оказалась эффективной не только при анализе известных люминофоров, но и при оптимизации параметров новых или малоизученных соединений. Синтез люминофоров из тонкого искусства превратился в точно рассчитываемую химическую технологию.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Приведенные расчеты показали, что в средневольтном диапазоне напряжений возбуждающего электронного пучка оптимальными излучательными свойствами должны обладать химические матрицы, в которых энергия линейного или кластерного плазмона  $\omega_{pl}$  не превышает 12–15 эВ. Чтобы это условие выполнялось, матрица люминофора должна содержать ионы с высокими координационными

числами, например  $S^{2-}$ ,  $Se^{2-}$ ,  $Ge^{+4}$ ,  $Gd^{+3}$ ,  $Ga^{+3}$ ,  $In^{+3}$ , а также ионы с высокими атомными массами.

Исследование частных, но крайне важных зависимостей энергетического выхода (светоотдачи) от тока и энергии возбуждающего пучка показало, что в эффективных средневольтных КЛ-материалах концентрация активных центров свечения с минимальным временем послесвечения должна быть как можно более высокой. Это следует из того, что при импульсном возбуждении и  $E_0 = const$  излучаемая люминофором мощность равна

$$W_{ph} = h\nu \cdot N_{kb} / \tau_{имп} \quad (2)$$

где  $N_{kb}$  – концентрация излучаемых квантов.

Энергетический выход КЛ

$$\gamma = h\nu \cdot N_{kb} / \tau_{имп} / I_{имп} \cdot E. \quad (3)$$

У полупроводниковых средневольтных люминофоров типа  $ZnS(Ag)$  с увеличением мощности возбуждения наблюдается резкий квадратичный спад выхода. Избежать катастрофического спада можно только используя люминофоры, отвечающие требованию

$$N_{ак} / \tau_{ц} \gg E / \omega_{pl} \cdot l, \quad (4)$$

где  $N_{ак}$  – концентрация активных центров.

При постоянной плотности тока электронного пучка  $I/S$ , возбуждающего люминофор с энергией  $E$ , световая отдача  $\eta = LS/E$ , где  $L$  – яркость, пропорциональная числу квантов света, возбуждаемых в объеме люминофора  $V$ . Возбуждаемый объем люминофора можно представить в виде сектора или сегмента шара высотой  $\delta$ , равной глубине проникновения электронного пучка диаметром  $d$  в зерно люминофора диаметром  $D$ :

$$V_1 = \pi d^2 \cdot \delta, \quad (5)$$

$$V_2 = 1/6\pi \cdot \delta(3D^2 + 3d^2 + \delta^2). \quad (6)$$

Полная глубина проникновения электронного пучка ( $\delta$ , мкм) связана с его энергией ( $E$ , кВТ) и плотностью ( $\rho$ , г/см<sup>3</sup>) возбуждаемого люминофора следующим образом:  $\rho \cdot \delta = 0,1 E^{3/2}$ .

Таким образом, получаем корневую зависимость светоотдачи люминофора от энергии пучка  $\eta \cong E^{1/2}$ . Если объем шарового сегмента возбуждаемого люминофора мал, т.е.  $d^2 \ll 3D^2 + 3d^2$ , то зависимость светоотдачи от энергии также корневая. При возбуждении лишь верхней части зерна люминофора, т.е. верхнего шарового сегмента, зависимость светоотдачи от энергии пучка должна быть линейной, т.е.  $\eta \sim E$ . С учетом соотношений (1) – (6) и плазменной модели, определяющей число и концентрацию оптимальных ионов, можно получать зерна КЛ-материала заранее заданной формы.

Для синтеза эффективных катодолуминофоров были использованы все перечисленные выше качественные и количественные за-

кономерности, а также существующие перспективные физико-химические методики (гомогенное соосаждение основы, активаторов и соактиваторов, управление ростом зерен при высокотемпературных процессах, поверхностное модифицирование и т.п.). В соответствии с условиями эксплуатации низко- (50–100 эВ), средне- (150–1500 эВ) и высоковольтных (>5000 эВ) люминофоров плоскостных индикаторов в НИИ "Платан" на основе плазменной модели и с использованием тщательно контролируемых по чистоте исходных продуктов и различных технологических схем (золь-гелевой, расплавленной синтеза и т.п.) были получены три RGB-триады неорганических катодолюминофоров (табл.2).

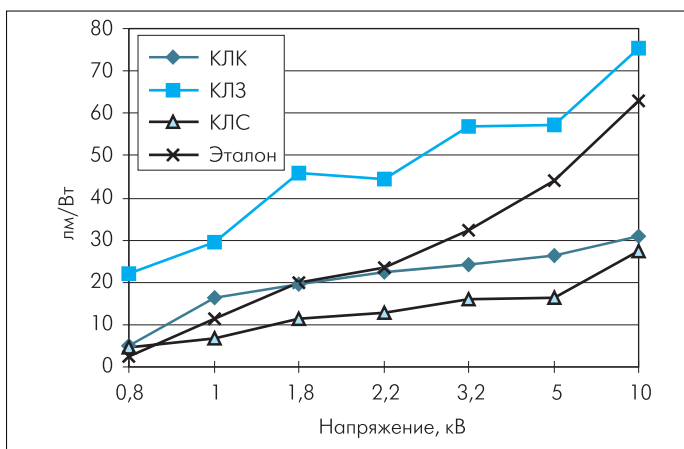
**Таблица 2. Состав и светотехнические параметры RGB-триад неорганических катодолюминофоров**

Состав и параметры	Тип катодолюминофора		
	Сульфидо-редкоземельный	Оксидный	Композиционный
Состав красный, R	Оксисульфид иттрия-европия (или его аналоги)	Оксид иттрия-европия	Фосфат-ванадат иттрия-европия
зеленый, G	Оксисульфид гадолиния-тербия (или его аналоги)	Ортоалюминат (гранат) или ортосиликат иттрия-тербия	Тиогаллат кальция, стронция, европия или его Al-содержащие аналоги
синий, B	Сульфид цинка-серебра	Ортосиликат иттрия-церия	Цирконат германия-титана
Соотношение токов IR:IG:IB	62:30:8	26:54:10	20:55:15
Площадь цветового охвата, %	100	75–85	125–140

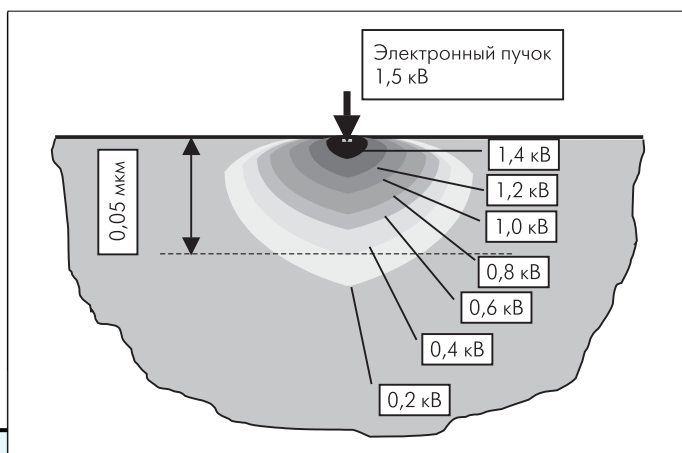
Синтез люминофоров с требуемыми параметрами проводился с учетом всех рекомендаций плазменно-кластерной модели:

- изменение координационного числа иона в активаторном кластере;
- ввод в матрицы компонент с тяжелыми атомами;
- создание энергетических модификаторов, изменяющих возможную траекторию облака вторичных электронно-дырочных пар, на которые распадается кластерный плазмон.

Если для простейших люминофорных композиций типа ZnS(Ag) зависимость спада светоотдачи от тока пучка близка к квадратичной, то с помощью предложенных методов синтеза можно провести коррекцию степенной зависимости яркости люминофора типа  $Y_2O_2SeU$  так, чтобы коэффициент  $p$  в уравнении  $L = \eta \cdot I \cdot E^p/S$  для стандартного телевизионного красного люминофора стал равен 1,42 (эталонное значение  $p > 1,8$ , рис.1). Минимальные значения



**Рис. 1. Зависимость эффективности красных люминофоров НИИ "Платан" от ускоряющего напряжения электронного пучка**



**Рис. 2. Пространственное распределение энергии электронов  $Y_2SiO_5$  при возбуждении электронным пучком 1,5 кВ [7]**

$p < 1,2$  получены для синего люминофора (CLB-6) на основе окси-ортосиликата иттрия-церия, в который были введены тяжелые атомы Gd, Yb, Ln.

Методом Монте-Карло с помощью специальной программы была рассчитана фигура "проникновения" электронного пучка в  $Y_2SiO_5$  (рис.2). Было получено, что при средних значениях энергии форма электронного "облака" проникновения близка к шаровому сектору. С увеличением энергии пучка форма "облака" вырождается в шаровой слой. А при достаточно высокой энергии пучка  $U > 8$  кэВ фигура проникновения трансформируется в перевернутый шаровой сегмент при соответствующем изменении коэффициента  $p$ .

Достоинства плазменной модели можно продемонстрировать на примере синтезированного в работе синего ортосиликатного люминофора, светоотдача которого в 1,45–1,6 раз превышает этот параметр всех известных КЛ-материалов [8]. Стоит обратить внимание на то, что для синтезированных оксианионных люминофоров значение  $K$  в соотношении  $\eta_{экр} = K \cdot \eta_{пор.лм}$  остается равным 0,72–0,76 в интервале плотностей тока  $1 < i \leq 50$  мкА/см<sup>2</sup>.

Полученное для люминофора КЛЗ-2 значение светоотдачи  $\eta_{зел} = 35$  лм/Вт при  $E = 5,0$  кэВ значительно выше всех опубликованных значений этого параметра для экранов на основе излучателей данного типа (табл.3) [8,9]. Высокие значения светоотдачи были получены и для полностью бессульфидной триады люминофоров, основу которых составляют ортосиликат иттрия-тербия, ортосиликат иттрия-гадолиния-тербия и оксид иттрия-гадолиния-европия (рис.3). При энергии возбуждающего пучка 5 кэВ и плотности тока  $j = 10-20$  мкА/см<sup>2</sup> значение светоотдачи зеленого катодолюминофора достигает 25 лм/Вт. Благодаря увеличению светоотдачи синего люминофора в 1,45–1,6 раз интегральная яркость белого цвета и площадь цветового охвата моноцветного экрана с учетом сохранения постоянного значения  $\eta/y$  ( $y$  – значение координаты цветности излучения в системе МКО 193) может быть увеличена в 1,3–1,4 раза.

Важнейший результат проведенных исследований по созданию новых КЛ-материалов – получение долговечных, практически "не-

**Таблица 3. Эффективность катодолюминесценции и коэффициенты нелинейности типичных GB-люминофоров**

Тип люминофора	Светоотдача при различных напряжениях возбуждающего пучка, лм/Вт					$\alpha_{1-10}$	$p_{10/2}$
	10 кВ	5 кВ	3,2 кВ	2,2 кВ	1,6 кВ		
КЛЗ-2	68-75	62-66	54-56	44-46	36-38	0,92-0,95	1,3-1,4
КЛЗ-5	44-46	42-43	36-38	32-34	27-29	0,94-0,97	1,35-1,5
КЛК-2	31-33	26-28	20-22	16-18	14-16	0,94-0,95	1,4-1,55
КЛС-1	15-16	13-14	12	10-11	8-9	0,9-0,92	1,5-1,7

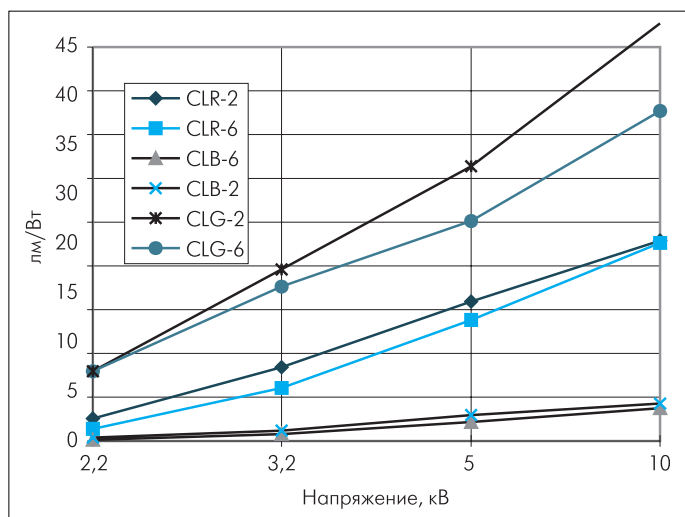


Рис.3. Зависимость светотдачи монохромных экранов от напряжения [7]

стареющих" излучающих материалов: срок службы экрана, в течение которого он практически не теряет яркости и цветности, составляет шесть-восемь лет. Спад яркости в течение этого времени не превышает 10–15%\*.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Образцы всех разработанных на базе плазменной модели триад НИИ "Платан" передан для тестирования в одну из крупнейших национальных лабораторий США. Тестирование выполнялось в 1996–1997 годах в рамках проекта, на проведение которого Министерством энергетики США был выделен грант. Цель проекта – выявление реальной возможности синтеза люминофоров с требуемыми характеристиками и с энергией возбуждения в средне- и высоковольтном поддиапазонах. Было проведено многофакторное тестирование более 1,5 тыс. различных образцов мелко- и среднедисперсных люминофоров и порошковых экранных покрытий на их основе, наносимых на токопроводящие стекла и алюминированные подложки. Испытывались также так называемые сублимат-экраны: тонкопленочные покрытия из неорганических люминофоров различного состава, сформированные методами вакуумного, ВЧ- и лазерного распыления [9, 10].

Тестирование показало, что светотдача образцов НИИ "Платан" в полтора-два раза выше, чем у других представленных люминофоров [10]. Впечатляющие результаты получены и для экранных покрытий на основе представленных люминофоров. При этом были продемонстрированы технологически различные варианты покрытий: наносимые электрофоретически из диэлектрических сред; гравитационно осаждаемые из низкоконцентрированных связующих; фотохимически формируемые высоко разрешающие покрытия на базе низкомолекулярных полимеров и т.п. [11, 12].

В 1995–1996 годах средневольтные КЛ исследовались на крупной фирме Республики Корея, где были подтверждены высокие излучающие параметры люминофоров, их пригодность к нанесению высокоплотного покрытия, высокая контрастность, достигаемая в результате поверхностного оксидирования, "пигментирования" всех трех люминофоров. Один из ведущих американских производителей полноцветных дисплеев на автоэмиссионных катодах использовал в экспериментальных образцах высокоэффективный синий

люминофор CLB-6, превосходящий по светотдаче все известные мировые эталоны в 1,6 раза [12]. Исследования люминофоров российскими учеными в лабораториях и фирмах КНР, Великобритании, Нидерландов и ряда других стран успешно ведутся и сегодня.

### ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ НОВЫХ ЛЮМИНОФОРОВ

Проведенные работы по моделированию взаимодействия люминофора с возбуждающим электронным пучком позволили улучшить светотехнические параметры традиционных высоковольтных люминофоров, широко используемых в цветных кинескопах и других индикаторных приборах. За последние годы светотдача сульфидных и оксисульфидных катодолуминофоров была увеличена на 12–15%. Это позволит довести яркость экранов цветных кинескопов до 300–350 кд/м<sup>2</sup> ( $U = 25$  кВ,  $I_A = 1$  мА), что до сих пор не удавалось. Разработка более ярких люминофоров приведет к созданию безопасных по электромагнитному и рентгеновскому излучению цветных кинескопов, работающих при энергии пучка 18–20 кэВ против 25–28 кэВ в современных приборах. Благодаря работе при более низких значениях напряжения снизится и пожароопасность телевизоров.

В осциллографических трубках более эффективные средне- и высоковольтные люминофоры позволят, не ухудшая яркость экрана, существенно улучшить так называемую "чувствительность по отклонению" и тем самым повысить точность измерений. Перспективны сульфидные (полупроводниковые) и чисто кислородные (диэлектрические) люминофоры зеленого и синего цвета, светотдача которых при значениях энергии 4–6 кэВ примерно та же, что у современных материалов при 8–12 кэВ. Это важно и для экранов чувствительных приборов ночного видения.

Результаты исследований новых катодолуминофоров указывают на серьезный прогресс, достигнутый в области материаловедения. И эти достижения уже получили достойную оценку. Несомненно, такие материалы станут основой высокоярких, миниатюрных полевых, КЛ-индикаторов с низкой энергоемкостью. Не опоздайте, господа российские приборостроители!

### ЛИТЕРАТУРА

1. R.O.Peterson. – Information Display, 1997, v.13, N3, p. 22–24.
2. Попов Ю.М. и др. – Труды ФИАН, т.41, 1961.
3. David Pines. Elementary excitation in solids. – NY-Amst., 1963, p.382.
4. A. Rothwart. – J.Appl.Phys., 1973, v.44, p.752.
5. H. Yamamoto, A. Tonomyra. - J. of Lumin., 1976, v.2, N13, p.947.
6. Социн Н.П. – Известия АН СССР. Сер. Физика, 1974, т.38, N6, с.1153-1156; там же, 1976, т.40, N11, с.2364; 1979, т.43, N6, с.1212.
7. D.J. Robinson. – JES, 1980, v.127, N12, p.2694-2702.
8. M. Jacobsen. – J. of SID, 1996, v.4, N4, p.331-335.
9. L.E. Shea, J. McKittrick, O.A.Laper et al. - J.of SID, 1997, v.5, N2, p.117-125.
10. L.E. Shea. Low-voltage cathodoluminescent phosphors. – The Electrochemical Soc. Interface, 1998, v.7, N2, p.24-27.
11. B.V. Seleznev, A.V. Kandidov, A.T. Rakhimov et al. Peculiarities of emission current flow in diode-structured FEDs. – In: Electrdisplay'96, Proceedings of the 16th Int. Display Research Conference, Birmingham, England, Oct.1-3, 1996, p. 207-211.
12. A.V. Kandidov, V.M. Polushkin, A.T.Rakhimov et al. Phosphor adhesion and persistence time in diode-structured FEDs. – In: SID'96, Int. Sym. Digest of technical papers, 1996, v.XXVII, p.467-470.

\*Все методы получения новых люминофорных покрытий были разработаны в НИИ "Платан" под руководством Ю.Н. Фадеевой при активном участии научных сотрудников И.И. Лобановой и В.П. Бушкова.