

Студентка 5 курса 8 гр. Ярошевич И.Н.

Научный руководитель – Бобкова Н.М.

Белорусский государственный технологический университет
г. Минск

Одним из направлений, разрабатываемых с целью снижения стоимости светодиодных осветительных приборов, является использование так называемых удаленных люминесцентных преобразователей (remote converter), т.е. люминесцентных материалов, вынесенных на определенное расстояние от светодиодного кристалла (чипа) или матрицы кристаллов. Люминесцентные покрытия представляются наиболее экономичной и рациональной формой создания люминесцентного удаленного преобразователя, вариантом, пригодным для массового применения.

Новая идея удаленного люминофорного преобразователя, в настоящее время развиваемая рядом производителей светодиодных светильников, исследовательских центров по освещению и оптическому материаловедению, позволяет также повысить однородность излучения по диаметру светильника, а сам фотопреобразователь может быть изготовлен из керамики, стеклокерамики, люминофорного полимерно-керамического композита, либо люминофорного покрытия на прозрачной полимерной или стеклянной подложке. Одна из предлагаемых конструкций светодиодной лампы представляет собой стеклянную колбу, пластину или плафон, на поверхность которой нанесено покрытие, характеризующееся светопреобразующими свойствами, в состав которого входит легкоплавкое стекло с ТКЛР, близким к ТКЛР стеклянной колбы и наноразмерный наполнитель – люминофор – итрий-алюминиевый гранат (YAG:Ce³⁺), равномерно распределенный в объеме покрытия.

В качестве основы люминесцентного покрытия в настоящей работе исследованы легкоплавкие стекла системы BaO – Bi₂O₃ – В₂O₃ с дополнительным введением в качестве постоянных компонентов К₂O, SiO₂. Повышенный интерес к системе BaO–Bi₂O₃–В₂O₃ базируется на достаточно высокой стеклообразующей способности составов на ее основе и широком диапазоне изменения физических и оптических характеристик стекол. При этом реализуется возможность получения высоколегкоплавких стекол без ввода оксида свинца.

Предпосылкой для синтеза легкоплавких стекол в такой системе со столь низкой температурой растекаемости является наличие легкоплавких соединений и эвтектик в системе Bi₂O₃ – В₂O₃. В этой системе образуется 5 химических соединений состава: 12Bi₂O₃·В₂O₃; 2Bi₂O₃·В₂O₃; 3Bi₂O₃·5В₂O₃; Bi₂O₃·3В₂O₃ и Bi₂O₃·4В₂O₃ с температурами плавления соответственно: 632 (инк), 675, 722, 708 и 715 °С. Кроме того, установлено наличие четырех эвтектик с температурами плавления 622, 646, 698 и 696 °С. Таким образом, можно ожидать, что стекла на основе этой системы будут достаточно текучими при температурах нанесения покрытий 600 – 650 °С.

Подробно изучены процессы и фазообразования и стеклообразования в системе BaO – Bi₂O₃ – В₂O₃. Согласно данным [1–5], в системе BaO–Bi₂O₃–В₂O₃ установлено образование следующих тройных соединений (таблица 1).

Таблица 1 – Тройные соединения в стекле BaO – Bi₂O₃ – В₂O₃

Состав	Температура плавления, °С	Источники
2BaO Bi ₂ O ₃ ·В ₂ O ₃	нет данных	[4,3,1]
6BaO Bi ₂ O ₃ ·3В ₂ O ₃	нет данных	[4,3,1]
BaO Bi ₂ O ₃ ·2В ₂ O ₃	730	[4,3,1]
2BaO·Bi ₂ O ₃ ·11В ₂ O ₃	807	[4,3,1]
BaO·5Bi ₂ O ₃ ·3В ₂ O ₃	725±5	[5]
BaO·Bi ₂ O ₃ ·В ₂ O ₃	690±5	[5]

Установлен и состав одной из тройных эвтектик: $31,6 \text{ BaO} \cdot 27,3 \text{ Vi}_2\text{O}_3 \cdot 41,5 \text{ B}_2\text{O}_3$ с температурой плавления $600 \text{ }^\circ\text{C}$ [6]. Эти данные обосновывают возможность получения легкоплавких бессвинцовых стекол с температурами размягчения ниже $500 \text{ }^\circ\text{C}$.

Синтез стекол осуществляли в газовой печи при $1000 - 1100 \text{ }^\circ\text{C}$, с выдержкой при максимальной температуре 2 часа. В результате синтеза получены хорошо осветленные стекла, окрашенные в светло-оранжевые тона по всему объему. Разработанные стекла характеризуются высокой устойчивостью стеклообразного состояния в интервале температур $500 - 900 \text{ }^\circ\text{C}$; температурой полной растекаемости стекол в интервале $500 - 560 \text{ }^\circ\text{C}$; температурным коэффициентом линейного расширения $-(90 - 110) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$; температурой начала размягчения в пределах от 400 до $460 \text{ }^\circ\text{C}$, показатель преломления $- 1,6 - 1,7$.

Для получения стеклокристаллических покрытий на подложках из листового стекла выбраны стекла с содержанием Vi_2O_3 15, 20 и 25 мас. %, на основе которых приготовлены порошкообразные смеси с введением 10 и 15 % тоннокристаллического YAG:Ce^{3+} , полученного методом «горения» нитратов иттрия, алюминия и церия в лимонной кислоте и дополнительно обработанных в атмосфере аргона при температуре $1100 \text{ }^\circ\text{C}$. Методика изготовления светопреобразующего покрытия включает подготовку шликера, путем совместного смешивания тонкомолотого порошка стекла, люминофора и органического растворителя, нанесение шликера на стеклянную подложку и термическую обработку последних при $600 - 650 \text{ }^\circ\text{C}$ в воздушной среде. Получены покрытия с удовлетворительными характеристиками. Визуально, при суммировании излучения синего светодиода и желто-зеленой люминесценции люминофора YAG:Ce^{3+} в составах полученных композитов наблюдается излучение белого цвета.

На рисунке 1 представлены результаты испытания синтезированных покрытий, которые проводились в Гомельском государственном техническом университете имени Сухова.

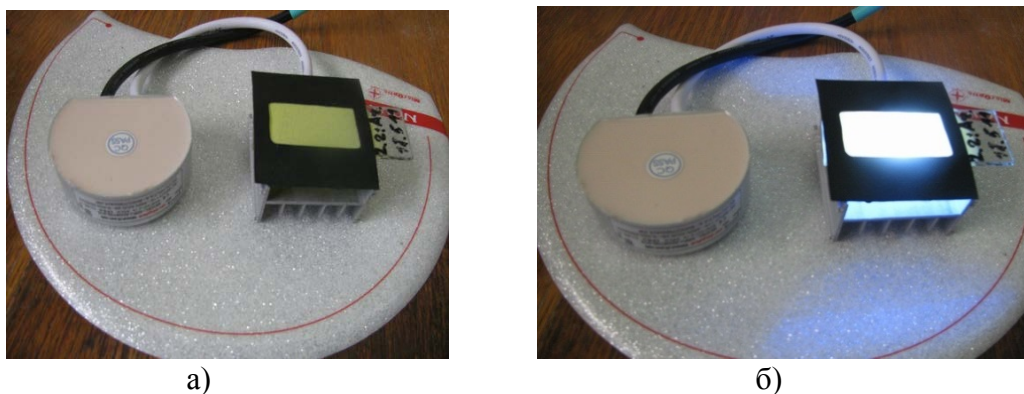


Рисунок 1 – Испытание покрытий на подложке из листового стекла при светодиодном свечении:
а – исходное состояние; б – при включенном диоде

Литература

1. Егорышева, А.В. Стеклообразование в системе $\text{BaO} - \text{Vi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$. Неорганические материалы / А.В. Егорышева, В.Д. Володин, В.М. Скоринов // Физика и химия стекла. – 2008. – Т. 44, № 11. С. 1397–1401.
2. Милюков Е.М. Оптические постоянные и некоторые другие характеристики стекол системы $\text{BaO} - \text{Vi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Vi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ / Е.М. Милюков, Н.Н. Вильчинская, Т.М. Макарова // Физика и химия стекла. – 1982. – Т.8, №3. – С.347–350.
3. Егорышева, А.В. Поиск функциональных материалов на основе многокомпонентных систем $\text{MO} - \text{Vi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) / А.В. Егорышева, В.Д.Володин, В.М. Скоринов // Физика и химия стекла. – 1982. – Т.8, №3. – С.347–350.

4. Егорышева А.В. Фазовые равновесия в системе BaO – Bi₂O₃ – B₂O₃ / А.В. Егорышева, В.М. Скоринов, В.Д. Володин // Журнал неорганической химии. – 2006. – Т. 51, № 12. – С. 2078–2082.

5. Hovhannisyan M., Hovhannisyan R., Alexanyan H., Knyazyan N. A study of the phase and formation diagrams of the BaO – Bi₂O₃ – B₂O₃ system // Glass Technol. Part A. – 2009. – V 50, № 6. – P.323–328.

6. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск 4. Наука. 1974. С. 420.