



ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

## ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ РАЗВИТИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЦВЕТНОГО ТЕЛЕВИДЕНИЯ

**В.М. Авербух, А.Ф. Голота**

### THE PRINCIPAL STAGES OF DEVELOPING LUMINESCENT MATERIALS FOR COLOUR TELEVISION

Averbuch V.M., Golota A.F.

*The article presents the historical analysis of the principle stages of developing luminophores for colour TV-sets. The perspectives of studying luminophores for flat screen TV-sets are demonstrated.*

*Дается история основных этапов развития люминофоров для цветных телевизионных приемников. Показаны перспективы исследования люминофоров для телевизоров с плоским экраном.*

УДК 621.3:546.47

Из всех известных типов люминесцентных материалов наибольшее значение имеют катодолюминофоры, используемые для изготовления экранов телевизионных приемников. Их физико-химические свойства определяются особенностями устройств, в которых они применяются (кинескопы) и обеспечивают высокое качество основных потребительских характеристик: яркости, контрастности, цветопередачи, а также улучшение технологичности и уменьшение стоимости.

В настоящее время можно выделить два основных периода в развитии люминофоров – люминофоры для традиционных электронно-лучевых кинескопов и люминофоры для плоских телевизионных экранов. Отдельные этапы развития отечественных и зарубежных люминофоров описывались в работах (1-4), в том числе и нами (5-8), но общей картины развития этих материалов нет, особенно с учетом последних достижений науки и практики.

По имеющимся литературным данным можно выделить следующие основные этапы развития люминофоров для цветного телевидения (ЦТВ). Первый период до 1960 года – период становления (даты довольно условны, так как трудно выделить точное время разработки того или иного люминофора, его промышленное применение, тем более, что отдельные фирмы проводили ранние рекламные компании или патентовали изобретение после организации промышленного выпуска) когда в качестве люмино-



фора красного цвета свечения применялся борат кадмия или ортофосфат цинка, активированные марганцем, а так же 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  $50 \text{ кд/м}^2$ .

С 1964 года фирма RCA стала применять чисто сульфидную систему из трех люминофоров красного, синего и зеленого цветов свечения. В 1964 году фирма «Сильвания» объявила о внедрении и использовании эффективного «красного» люминофора на редкоземельной основе – ортованадат иттрия, активированный европием (8). Яркость экранов кинескопов повысилась с 50 до  $90 \text{ кд/м}^2$ . Начался самый длительный и эффективный период в разработке и применении редкоземельных люминофоров. Редкоземельные люминофоры стали создавать и другие фирмы: RCA ( $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ ), «Дженерал электрик» ( $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ ), а та же «Сильвания» предложила новый редкоземельный люминофор ( $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ ) (9).

При этом, стоимость килограмма «цветных» люминофоров возросла с 33 до 110 долларов, а в одном кинескопе с диагональю экрана 53 см. с 1 до 3 долларов.

Долгое время сдерживающим фактором в повышении яркости и цветопередающих свойств был малоэффективный «красный» люминофор, поэтому все фирмы активно разрабатывали новые «красные» люминофоры. Только одна фирма «RCA» разработала 10 марок редкоземельных «красных» люминофоров, однако наибольшее значение для улучшения потребительских параметров кинескопов имел светосостав  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$  (10, 11). При этом, яркость свечения экрана повышается на 35-40%, улучшается цветопередача, а соотношение токов всех трех прожекторов кинескопа приближается к единице.

Новые «красные» люминофоры стимулировали создание более эффективных «синих» и «зеленых» люминофоров. Однако попытки создать эти люминофоры на основе РЗЭ не увенчались успехом. Наилучшими «зелеными» и «синими» люминофорами оказались сульфидные. В таблице 1 приведены характеристики люминофоров зарубежных фирм того периода (9).

Другой этап развития люминофоров связан с их пигментированием – покрытие частиц люминофора слоем соответствующего пигмента с целью улучшения цветопередачи и повышения контрастности. Начался этот этап, по видимому, в начале семидесятых годов в Японии (12). Большинство фирм пигментировало «синий» люминофор алюминатом кобальта или ультрамаринном, «красный» – оксидом железа, а «зеленый» люминофор – оксидом хрома.

Улучшение параметров люминофоров и изменение их химического состава способствовало в этот период повышению яркости кинескопов до  $200 \text{ кд/м}^2$ .

Дальнейшее улучшение параметров телеприемников осуществлялось за счет совершенствования, в основном, конструктивных особенностей кинескопов: колбы кинескопа, теневой маски, электронно-оптической системы и пр., что привело к 4-5 кратному повышению яркости.

Этапы повышения яркости кинескопов представлены в таблице 2 и рисунке 1.

С 1966 г. повышение яркости кинескопов достигалось улучшением методики нанесения и улучшения параметров сульфидных «зеленых» люминофоров на основе  $\text{ZnCdS}:\text{Ag}$  и  $\text{ZnCdS}:\text{Cu,Al}$ . В дальнейшем появились крупнозернистые пигментированные люминофоры:  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$  «красный»,  $\text{ZnS}:\text{Ag}$  «синий» и  $\text{ZnS}:\text{Cu,Al,Au}$  «зеленый». При этом яркость кинескопа достигла  $400 \text{ кд/м}^2$ .

Совершенствование «цветных» люминофоров в целях увеличения яркости трехцветного экрана кинескопа продолжалось до 90-х годов (что подчеркивается соответствующей гистограммой (рис. 1) (8).



Таблица 1

## Характеристики люминофоров для цветного телевидения зарубежных фирм

Марка люминофора	Основные характеристики				
	Химическая формула	Яркость, (20кВ, 5мкА/см <sup>2</sup> ), нт	Цвет свечения	Цветовые координаты	
				X	Y
General Electric Co.					
118-330 (P-22)	YVO <sub>4</sub> :Eu	219,5	Красный	0,670	0,320
118-3-83 (P22)	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu	384,2	Красный	0,650	0,340
118-3-70 (P22)	Y <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S:Eu	377,3	Красный	0,635	0,345
118-3-92 (P22)	ZnCdS:Cu	1097,6	Зеленый	0,315	0,635
118-3-11(P22)	ZnS:Ag	106,3	Синий	0,150	0,055
Dai Nippon Toryo KK					
P22-	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu		Красный	0,641	0,359
P22-	ZnCd S:Ag		Зеленый	0,304	0,300
P22-1	ZnS:Ag		Синий	0,145	0,058

Таблица 2

## Этапы повышения яркости кинескопов

Люминофор	До 1960 г.	До 1965 г.	До 1967 г.	До 1970 г.	До 1973 г.
«красный» компонент	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> :Mn	ZnCdS:Ag	YVO <sub>4</sub> :Eu	Y <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S:Eu Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu	Y <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S:Eu Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu
«зеленый» компонент	Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> :Mn	ZnCdS:Ag	ZnCdS:Ag	ZnCdS:Ag	ZnCdS:Cu,Al
«синий» компонент	ZnS:Ag	ZnS:Ag	ZnS:Ag	ZnS:Ag	ZnS:Ag

1-период разработки; 2-сульфидные компоненты; 3, 4 и 5 -VO<sub>4</sub>:Eu, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu, Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu («красный» компонент) соответственно; 6 – улучшение методики нанесения; 7 и 8 – ZnSCd:Cu,Al, ZnS:Cu,Al («зеленый» компонент) соответственно; 9-10 – ZnCdS:Cu,Al (с улучшенной яркостью); 11 – ZnS:Cu,Au,Al («зеленый» компонент); 12 – Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu, ZnS:Cu,Au и ZnS:Ag-крупнозернистые пигментированные люминофоры.

В восьмидесятые годы и практически до конца столетия основными красноизлучающими люминофорами были Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu, Y<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu.

Бескадмиевые сульфидные люминофоры зеленого цвета свечения ZnSCu,Al, ZnSCu,Au,Al и «синий» на основе сульфида цинка, активированного серебром с различными модификациями, полностью вытеснили своих предшественников и способствова-

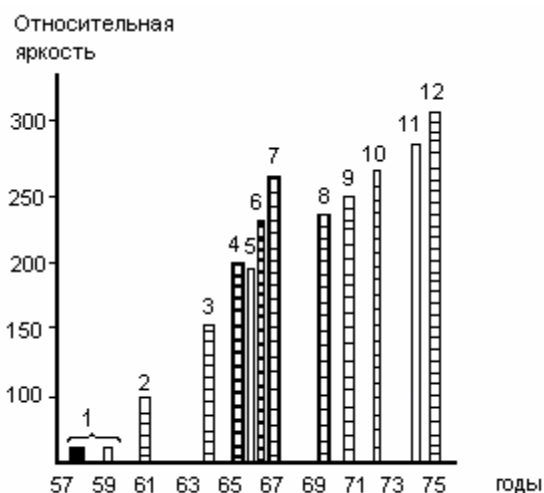


Рис. 1. Повышение яркости люминесцентного экрана цветной ЭЛТ.



ли созданию равнотокового режима всех прожекторов кинескопа.

В отдельный период развития люминесцентных материалов следует выделить, по нашему мнению, развитие отечественной науки и производства, которые длительное время «догоняли» зарубежный опыт и копировали практически все этапы зарубежных исследований. По нашему мнению, в шестидесятые-семидесятые годы отставание составляло 15-10%. Того же мнения придерживались американские специалисты в отношении люминофоров для ЦТВ (12). К началу 90-х годов отставание по качественным параметрам и номенклатуре люминофоров было ликвидировано, о чем свидетельствуют данные таблицы 3. В этот период номенклатура отечественных люминофоров насчитывала 120 наименований марок люминофоров различного назначения, в то же самое время ассортимент ведущих зарубежных фирм колебался от 60 марок (фирма «Тошиба», Япония) до 175 марок (фирма «ДжТэ Продактс», США). Созданные к 90-м годам кинескопы ЦТВ удовлетворяли потребителя по яркости свечения, цветопередаче, контрастности, но в этот период появились новые требования: повышение разрешающей способности, увеличение площади экрана и создание плоского телеприемника. Первые два требования удовлетворялись созданием новых типов люминофоров, обеспечивающих высокую четкость изображения и возможность применения их в экранах проекционных кинескопов. Это следующие типы люминофоров:

«красный» – оксид иттрия, активированный европием и с кристаллами близкими к шаровидной форме, «зеленые» – силикат цинка, активированный марганцем, иттрий-алюминиевый гранат, активированный церием и тербием и борат индия, активированный тербием и их смеси. «Синие» люминофоры – сульфид цинка, активированный теллуром и серебром, силикаты стронция и магния, активированные европием (12).

Создание плоского телевизионного экрана является одним из перспективных направлений в области бытовой электроники и решается разработкой плоских трехцветных экранов на основе люминофоров для газоразрядных индикаторных панелей и низковольтных катодолюминофоров телевизионного стандарта цветности, разработки которых ведутся более трех десятков лет, (вопросы создания плоского ЦТВ на жидких кристаллах и электролюминофорах, не является задачей настоящей работы).

Предполагается, что к концу первого десятилетия этого столетия плоские экраны вытеснят традиционные телеприемники на электронно-лучевых кинескопах.

В шестидесятые годы в мировой практике был разработан способ отображения информации с помощью вакуумных люминесцентных индикаторов (ВЛИ), который не требовал высоких ускоряющих напряжений, а применявшиеся в них люминофоры получили название низковольтных (НВКЛ).

Таблица 3

Качество люминофоров для цветного телевидения

Марка отечественного люминофора	Зарубежный аналог	Относит. яркость в порошке	Координаты цветности		Яркость в кинескопах	
			X	Y	61ЛК5Ц	51ЛК2
КТЦ-450-(синий)	-	100	0,155	0,06	171-192	254-273
	NP -2112	104-101	0,146	0,062	171-178	263
КТЦ-540-4 (зеленый)	-	100	0,34-0,35	0,595	167-175	254-273
	NP-2261	100,8	0,337	0,610	161-185	262-266
КТЦ-626-1 (красный)	-	100	0,65	0,35	160-172	258-272



Первые индикаторные устройства для отображения знакографической информации зеленого цвета были запатентованы в Японии и ФРГ в 1961 г. и через три года в США, но уже с двухцветной индикацией (красной и зеленой). В нашей стране проблемами низковольтной катодолюминесценции начали заниматься еще в 50-е годы исследованием самоактивированного оксида цинка (12), а практические работы по созданию НВКЛ начались в семидесятые годы с создания «зеленого» и «красного» люминофоров ( $ZnOZn$  и  $SnO_2Eu$ , соответственно). Нанесение на люминофор защитного покрытия в виде оксида кремния явилось существенным этапом повышения качества этого типа люминофоров. В настоящее время в качестве НВКЛ применяются составы сульфида цинка, активированные медью и алюминием – «зеленый» компонент, сульфида цинка, активированного серебром и хлором – «красный» люминофор и оксисульфид иттрия, активированный европием – «красный» компонент. Кроме разработки новых светосоставов велись исследования по созданию новых покрытий и получению люминофоров с заданным размером частиц.

Предполагается, что следующий этап в развитии НВКЛ для телевизионного экрана будет связан с люминофорами на основе:  $Y_6B_4W_3O_{24}:Eu$ , – «синий» компонент,  $Y_2O_3:Eu, Si$  – «красный»,  $Y_4Al_2O_9Tb, Gd_4Al_2O_9, Tb$  – «зеленый». При этом этот этап развития НВКЛ будет тесно связан с развитием непосредственно самого телевизионного устройства, как это было с люминофорами для кинескопов ЦТВ. Отсутствие достаточно приемлемых таких устройств сдерживает разработку соответствующих люминофоров.

С 70-х годов все возрастающее применение в индикаторной технике для отображения знаковой, знакографической и телевизионной информации находят плоские газоразрядные (плазменные) индикаторные панели (ГИП). За рубежом развитие исследований люминофоров для ГИП было связано с фирмой NHK (Япония), которая с 1973 г. развернула работы по созданию

плоских монохромных и многоцветных ГИП и запатентовала за период 1977-1980 гг. более 12 изобретений люминофоров различных цветов свечения. Исследованиями в этой области занимается целый ряд фирм в США, Японии, Европе, Южной Корее и России. Первыми люминофорами для ГИП были: ортосиликат цинка, активированный марганцем, – «зеленый»; силикат цинка-бериллия, активированный марганцем – «желтый»; силикат кальция-магния, активированный титаном – «синий»; алюминат бария-магния, активированный европием – «синий»; борат иттрия, активированный европием – «красный». Следующий этап создания люминофоров для ГИП с повышенной на 15-20% яркостью связан с созданием кислородсодержащих люминофоров с простыми и комплексными оксионными группировками на основе оксидов, силикатов, боратов, фосфатов, алюминатов, германатов цинка, щелочно-земельных и редкоземельных элементов, активированных ионами европия, индия, титана и церия (12).

На этих типах люминофоров выпущены первые промышленные телевизоры с плоским экраном, размеры которого могут быть сколь угодно большими.

Эти же типы матриц люминофоров остаются перспективными на ближайшее время.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бунин А.М., Сурова В.В., Дальская З.А. Анализ патентной ситуации в производстве и применении люминофоров (капиталистический рынок красноизлучающих люминофоров для цветного телевидения). Обзор. Сер. «Люминофоры и особо чистые вещества». – М.: НИИТЭХИМ, 1977. – С. 3–23.
2. Бунин А.М., Сурова В.В. Зарубежные промышленные катодолюминофоры и рынок телевизионной продукции с ними в 1974 г. – Ставрополь: ВНИИЛ, 1975. – С. 11.
3. Костылев Л.А. Состояние и перспективы развития производства кинескопов и приемно-усилительных ламп на ведущих фирмах США, Японии, Франции, Англии, ФРГ // Обзоры по электронной технике. Сер. Технология и организация производства. – 1970. – №14 (188). – С. 12.



4. Бунин А.М., Дальская З.А., Сурова В.В. Катодолюминофоры и их применение. (Динамика совершенствования параметров люминофоров для цветного телевидения. 1. Красноизлучающие люминофоры). Обзор. Люминофоры и особо чистые вещества. – М.: НИИТЭХИМ, 1976. – С. 3-15.
5. Бунин А.М., Авербух В.М. Динамика выпуска люминофоров за рубежом / Тезисы докладов: XXX совещание по люминесценции неорганических кристаллов. – Ровно, 1984. – С. 176.
6. Бунин А.М., Сурова В.В., Авербух В.М. Производство ламповых и телевизионных люминофоров за рубежом // Изв. АН СССР. Сер. физ. – 1976. – Т XXXX. – №11. – С.2389-2393.
7. Бунин А.М., Сурова В.В., Авербух В.М. Производство люминофоров для телевидения в ведущих капиталистических странах // Сб. трудов ВНИИЛ: Люминесцентные материалы и особо чистые вещества. – Ставрополь, 1975. – Вып.13. – С. 77-83.
8. Бунин А.М., Бутримович В.В., Авербух В.М. и др. Современное состояние зарубежных исследований в области люминофоров для телевидения и изделий с ними. – Ставрополь: ВНИИ, 1974. – 37 с.
9. Бунин А.М., Сурова В.В., Кузнецова Л.Г., Авербух В.М. Исследовательские прогнозы развития мирового уровня люминесцентных материалов. Обзор. Люминофоры и особо чистые вещества. – М.: НИИТЭХИМ, 1980. – С.2-52.
10. New Color for Phosphors Sales // Chemical Week. – 1965. – Т. 95. – № 16. – С.45-46.
11. Hellere Farbbildrohren von Sylvania // Funkchau. – 1970. – N 5. – С. 132.
12. ВНИИ люминофоров вчера, сегодня, завтра. – Ставрополь, 2003. – 201 с.

#### Об авторах

**Авербух Виктор Михайлович**, кандидат технических наук, инженер, старш. науч.сотр. ЗАО НПФ «Люминофор». Научные интересы – информационное обеспечение, прогнозирование и история в области люминофоров.

**Голота Анатолий Федорович**, доктор химических наук, профессор зав. кафедрой неорганической и аналитической химии СГУ. Научные интересы – исследования и синтез материалов для отображения информации.

