



Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

*Кафедра Химической технологии и новых
материалов*

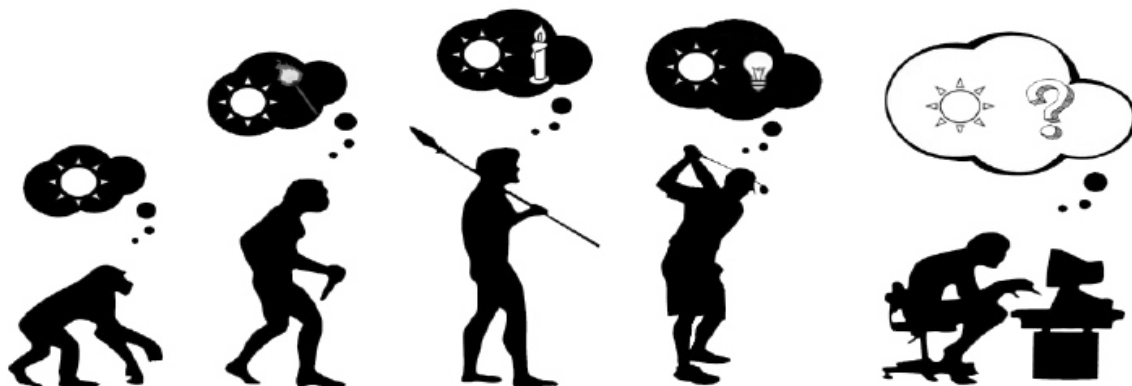
«От свечи к LED»

*к.х.н., доцент
Дейнеко Дина Валерьевна*



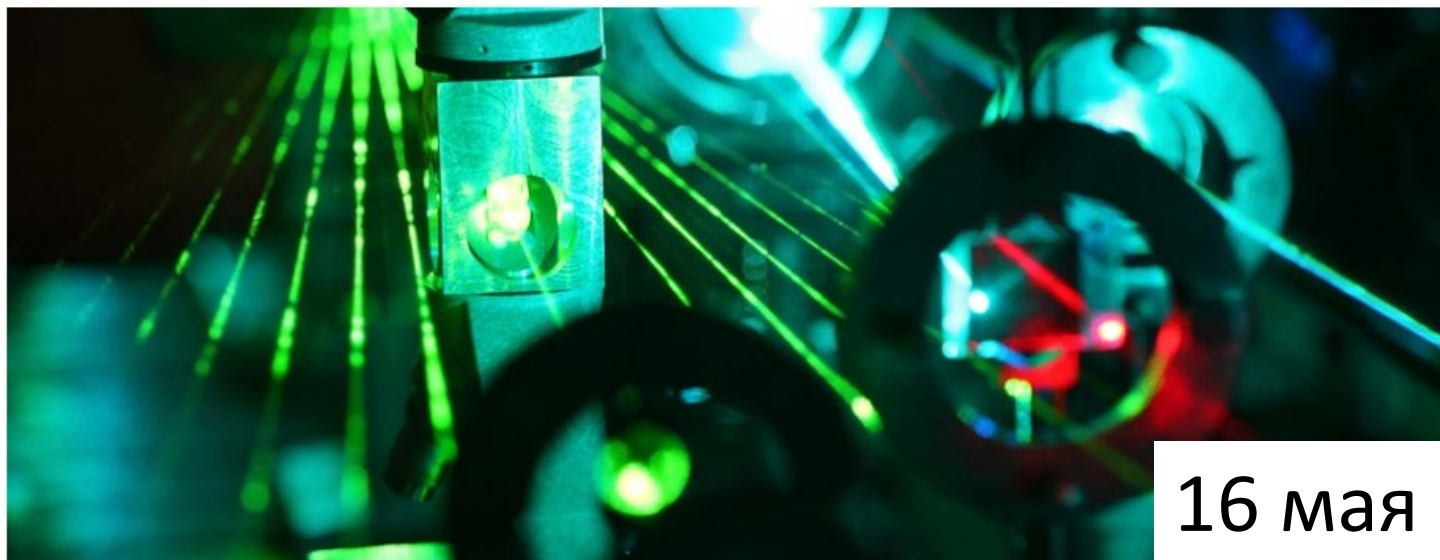


Свет в жизни человека



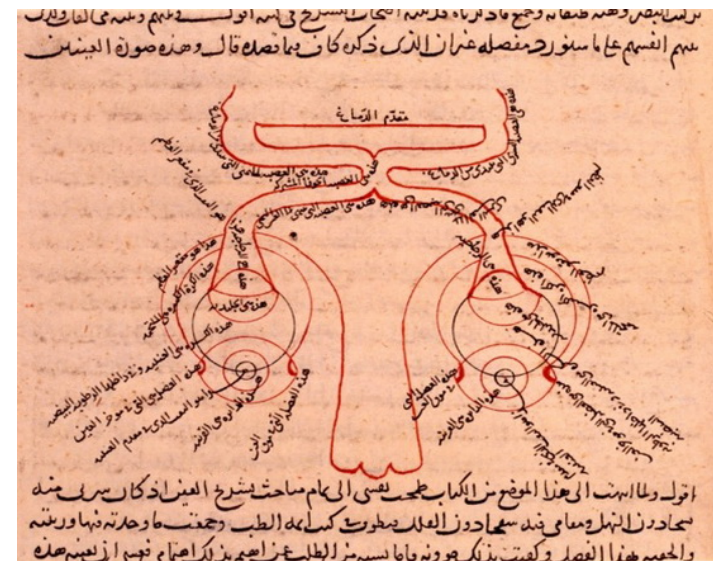
Ибн аль-Хайсам. Иракские динары

Международный день света



16 мая

«Книга оптики». 1065 г.





Свет в жизни человека



Световое загрязнение — засвечивание искусственными источниками освещения, которое мешает проведению астрономических наблюдений и изменяет биоритмы живых существ.

Тема:
Экология 17 часов назад

Под ночными фонарями гусеницы



Гусеницы моли, пойманные во время исследований британских экологов.
Фото Douglas Boyes.

Ученые и ранее предполагали, что ночное поселков [может уменьшать популяции](#) насе была недостаточно изучена, пока за нее не е

Science Advances

HOME > SCIENCE ADVANCES > VOL. 7, NO. 35 > STREET LIGHTING HAS DETRIMENTAL IMPACTS ON LOCAL INSECT POPULATIONS

RESEARCH ARTICLE ECOLOGY

Street lighting has detrimental impacts on local insect populations

DOUGLAS H. BOYES, DARREN M. EVANS, RICHARD FOX, MARK S. PARSONS, AND MICHAEL D. POCCOCK

SCIENCE ADVANCES • 25 Aug 2021 • Vol 7, Issue 35 • DOI: 10.1126/sciadv.abi8322

1 335

Abstract

Reported declines in insect populations have sparked global concern, with artificial light at night (ALAN) identified as a potential contributing factor. Despite strong evidence that lighting disrupts a range of insect behaviors, the empirical evidence that ALAN diminishes wild insect abundance is limited. Using a matched-pairs design, we found that street lighting strongly reduced moth caterpillar abundance compared with unlit sites (47% reduction in hedgerows and 33% reduction in grass margins) and affected caterpillar development. A separate experiment in habitats with no history of lighting revealed that ALAN disrupted the feeding behavior of nocturnal caterpillars. Negative impacts were more pronounced under white light-emitting diode (LED) street lights compared to conventional yellow sodium lamps. This indicates that ALAN and the ongoing shift toward white LEDs (i.e., narrow- to broad-spectrum lighting) will have substantial consequences for insect populations and ecosystem processes.

Под ночными
фонарями
гусеницы
толстеют от
страха



UFMylation of MRE11 is essential for telomere length maintenance and hematopoietic stem cell survival
BY LARA LEE, ANA BELEN PEREZ OLIVA, ET AL.

Multistep mechanism of G-quadruplex resolution during DNA replication
BY KOICHI SATO, NEREA MARTIN-PINTADO, ET AL.

Ancient genomes reveal long-range influence of the pre-Columbian culture and site of Tiwanaku



Развитие технологий освещения



Калильное освещение





Да будет свет (электрический)



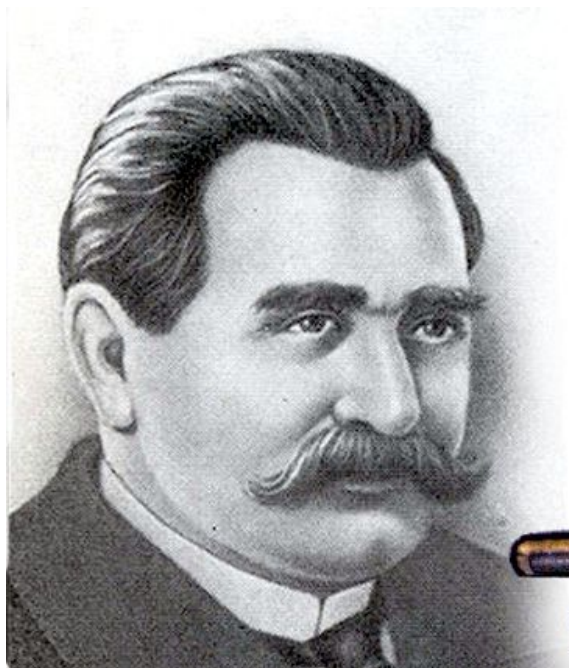
Яблочков Николай Павлович
дуговая лампа
1874 год



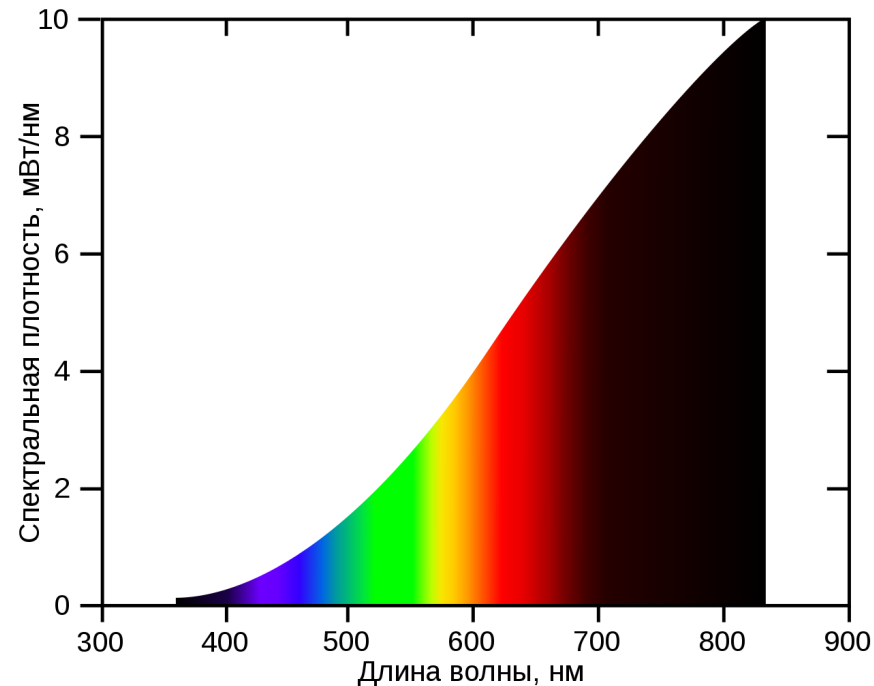
Лодыгин Александр Николаевич
Применение вольфрамовых нитей
1874 год



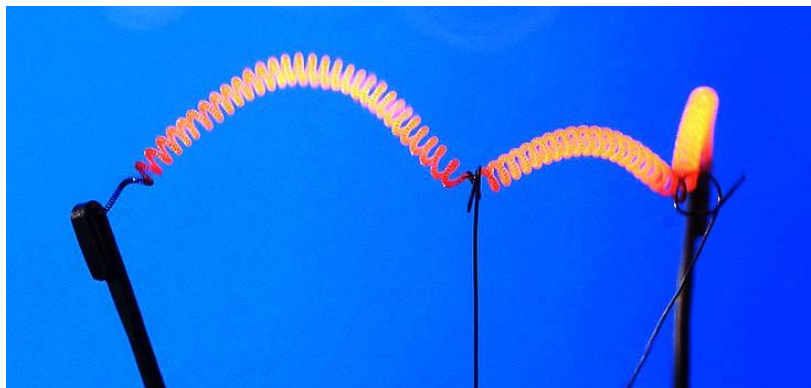
Да будет свет (электрический)



• Lampe Bodiquine 1874 •



- 25 Вт — 100 °С,
- 40 Вт — 145 °С,
- 75 Вт — 250 °С,
- 100 Вт — 290 °С,
- 200 Вт — 330 °С.



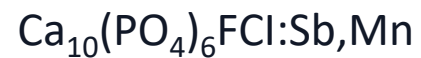
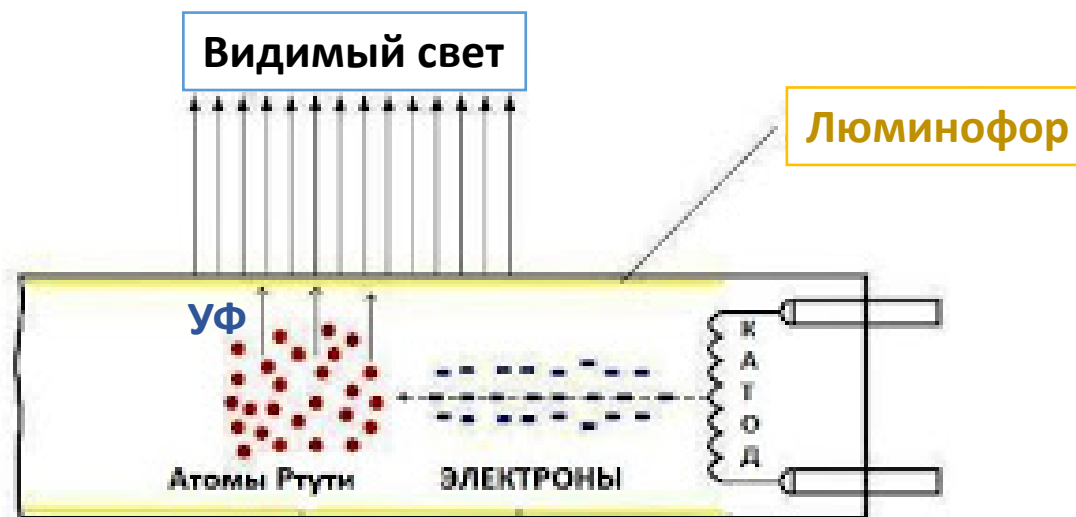
Разогрев проводника (тела накала)



Люминесцентная лампа



Люминесцентная лампа





Люминесцентная лампа

Стробоскопический эффект в люминесцентных лампах вызывается частыми (100 раз в секунду) неуловимыми для глаз миганиями люминесцентной **лампы** в такт с колебаниями переменного тока в осветительной сети.

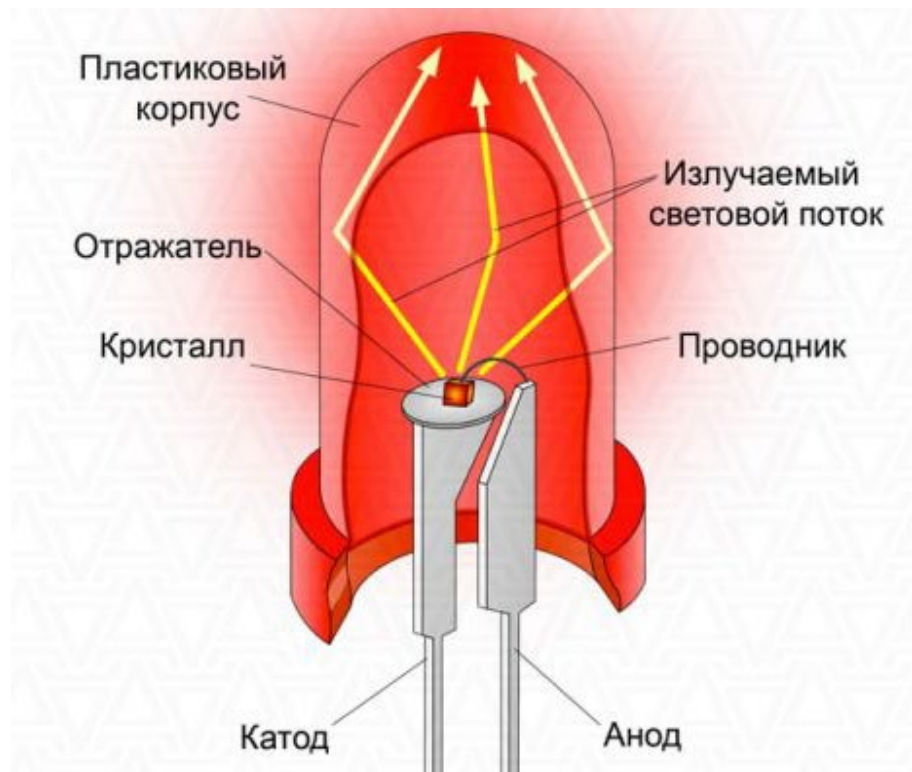
Приводит к искажению действительной картины освещаемых предметов.



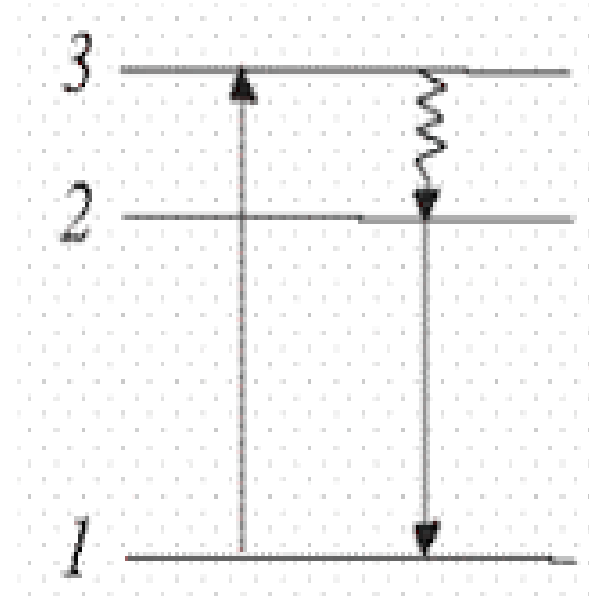


LED технологии

Light-emitting diode



Светодиодная лампа





Первый светодиод

Электролюминесценция полупроводникового перехода



Лосев Олег Владимирович
1923 год

«...Своеобразные явления, протекающие на границе дырочного и электронного карборунда (в том числе и свечение при прохождении тока), О. В. Лосев обнаружил и подробно изучил ещё в 20-х годах, то есть задолго до появления современных теорий...»

«Световое реле»

«...существуют явления, где вещество вносит в электромагнитное поле существенные изменения, а на нем самом не остается при этом никакого следа...»

свечение в точке контакта двух разнородных материалов,
в паре карборунд — стальная игла





История светодиодов



2014 г. Нобелевская премия по физике
синие светодиоды

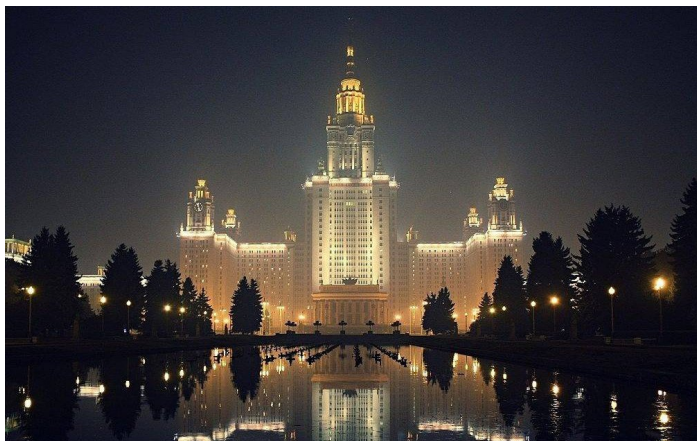
Проф. Сюдзи Накамура



Назначения *LED* освещения



Внутреннее освещения жилища



Наружное освещение



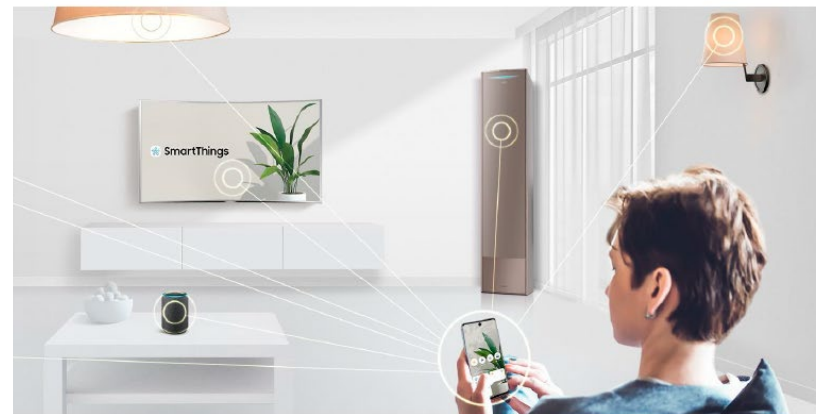
Индустриальное освещение



Назначения *LED* освещения



Агропромышленность



Розничная торговля

Умное освещение





История

Впервые люминесценция была описана в XVIII веке (1602 год).

«Удача сапожника из Болоньи»

«Болонский камень»

BaSO_4





Определения

«Будем называть люминесценцией избыток над температурным излучением тела в том случае, если это избыточное излучение обладает конечной длительностью примерно 10^{-10} секунд и больше».

Сергей Иванович Вавилов



Вавилов Сергей Иванович

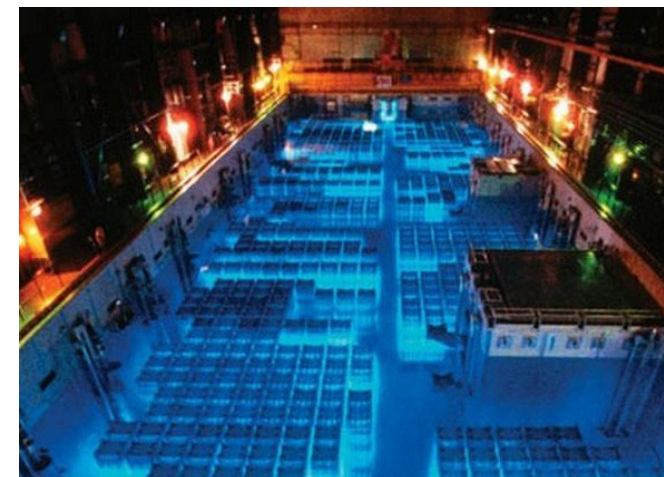
Тепловое излучение



Люминесценция



Свечение Вавилова-Черенкова



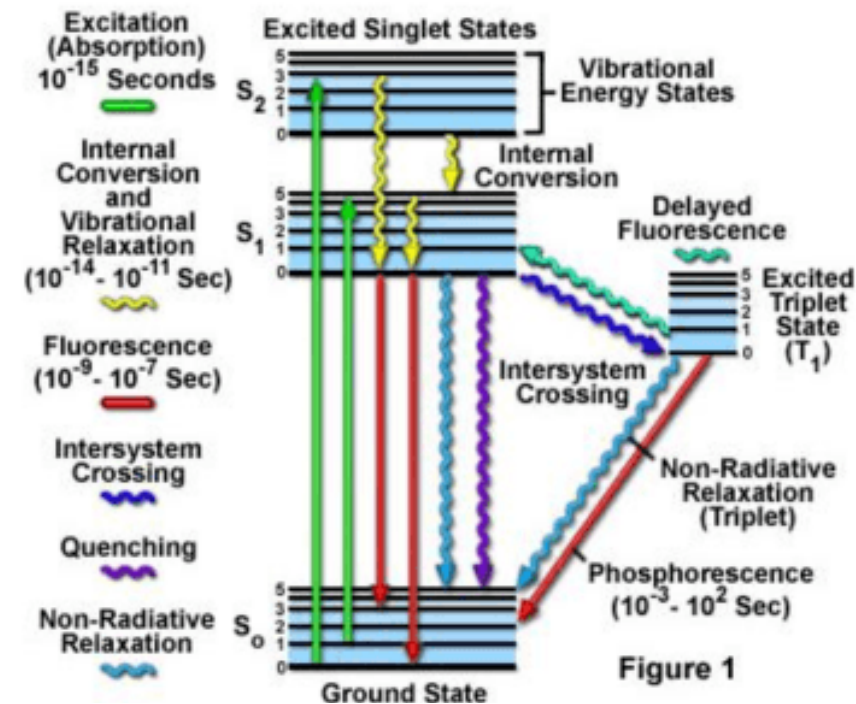


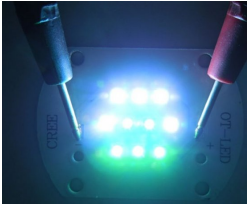
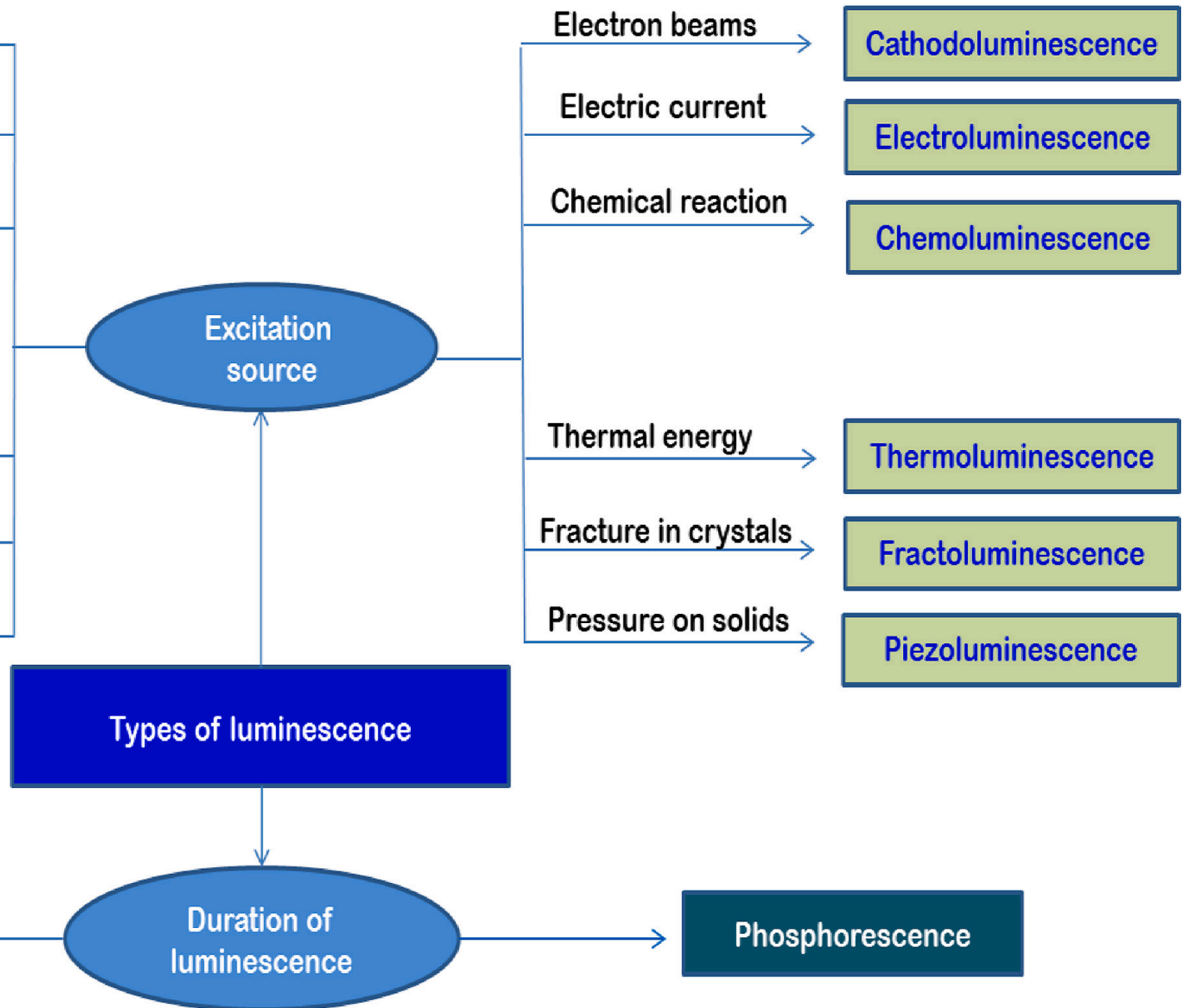
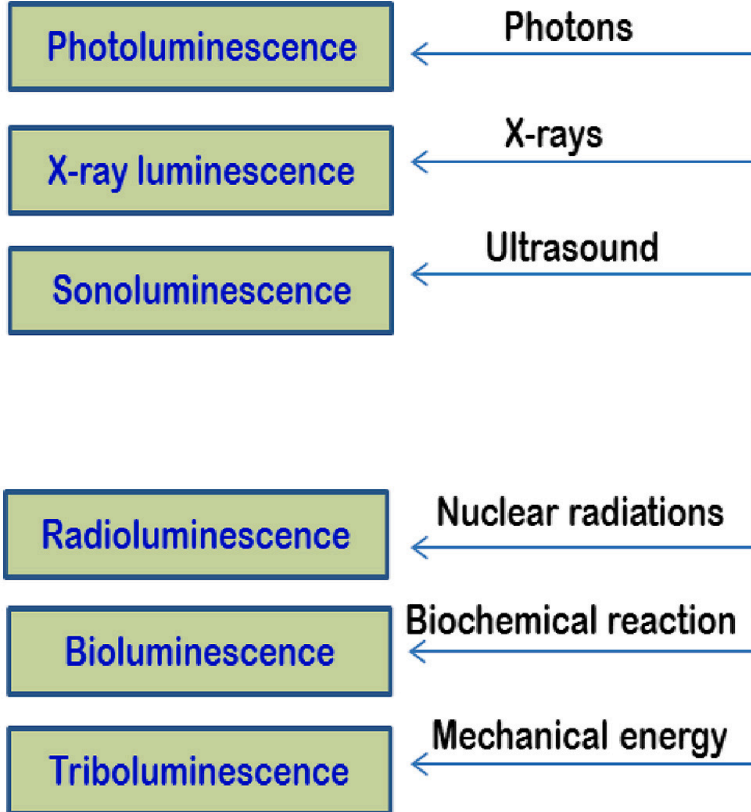
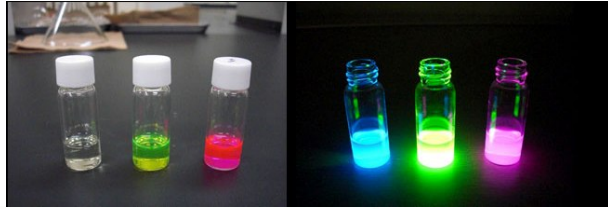
Определения

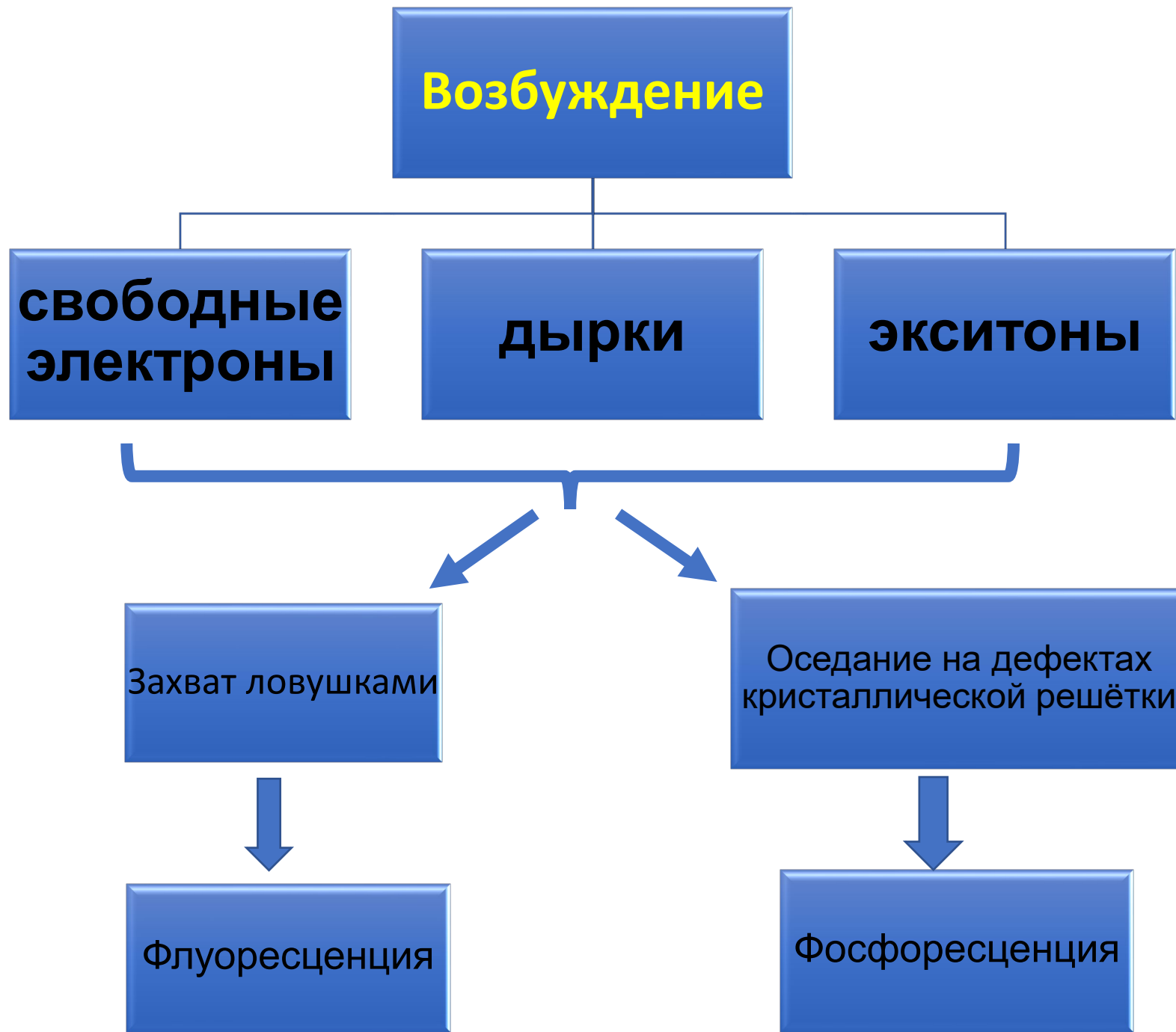
Люминесценция - нетепловое свечение вещества, происходящее после поглощения им энергии возбуждения.

Люминофор (lumen — свет, фторос — несущий) — вещество, способное преобразовывать поглощаемую им энергию в световое излучение.

Природа: излучательные переходы e^- из возбужденного состояния в основное





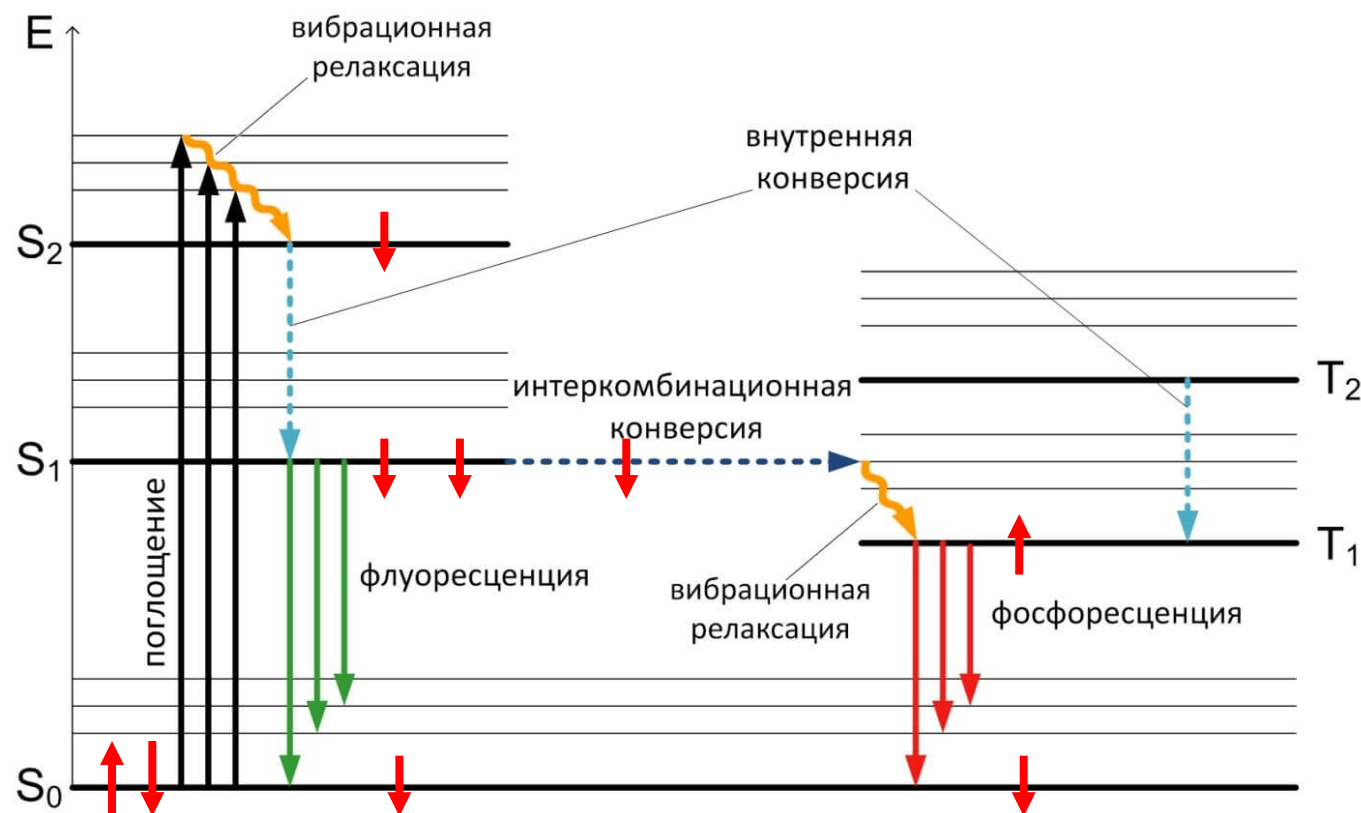




Определения

Флуоресценция $10^{-10} - 10^{-7} \text{ с}$

Фосфоресценция $10^{-6} \text{ с} - 10 \text{ с}$



Мультиплетность — величина, характеризующая спин атома или молекулы. Мультиплетность рассчитывается по формуле:

$$M = 2 \sum_{n=1}^N s + 1$$

где N — число электронов в молекуле или атоме, s — спиновое квантовое число (проекция спина) каждого электрона.

Испускание кванта света (фотона) является результатом перехода электрона с одного энергетического уровня на другой, более низкий.

Кристаллофосфоры — кристаллические вещества, включающие в себя небольшое количество примеси-активатора, ионы которого служат главной составной частью центров свечения



Катионы РЗЭ

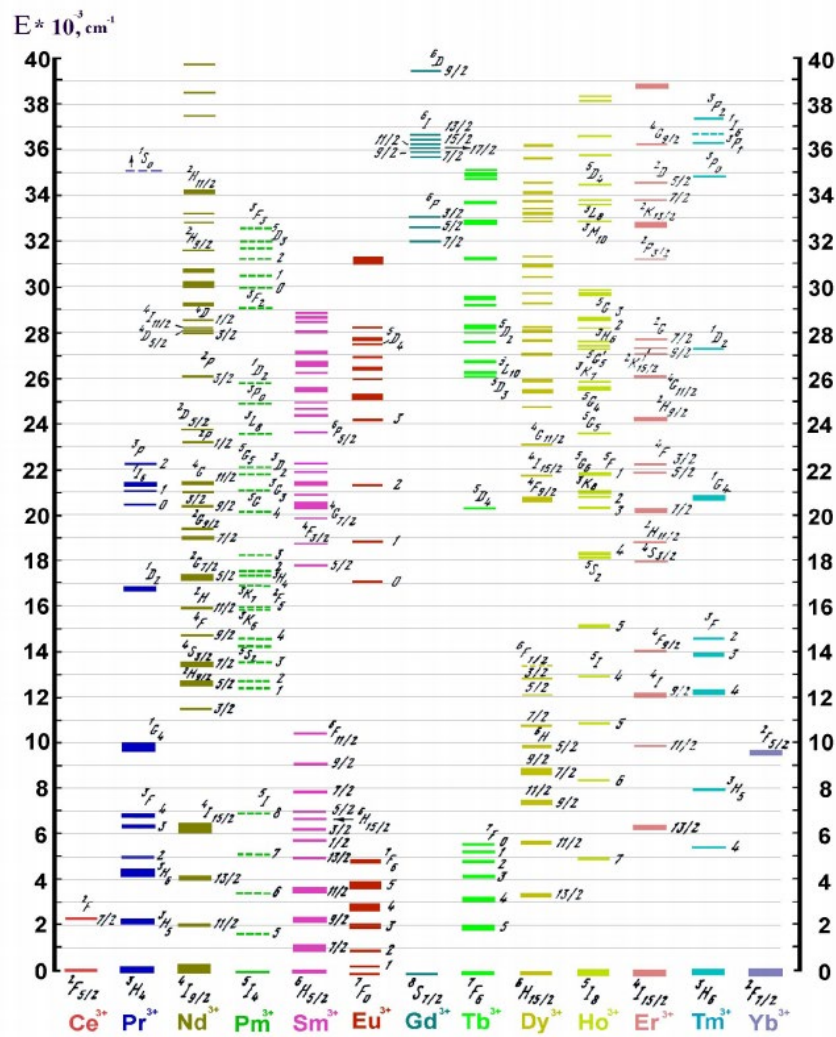
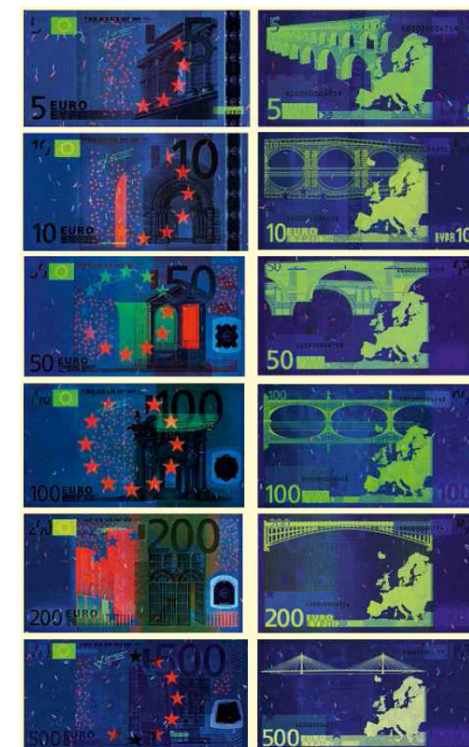


диаграмма возбужденных состояний Дике

	Be											B	C	N	O	F	Ne
	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uu
*			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
**			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Добыча РЗЭ элементов. Китай



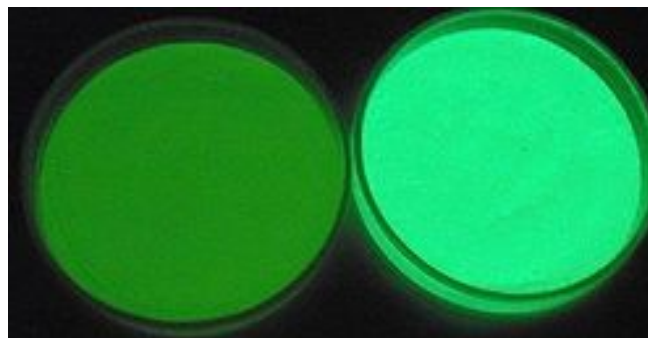
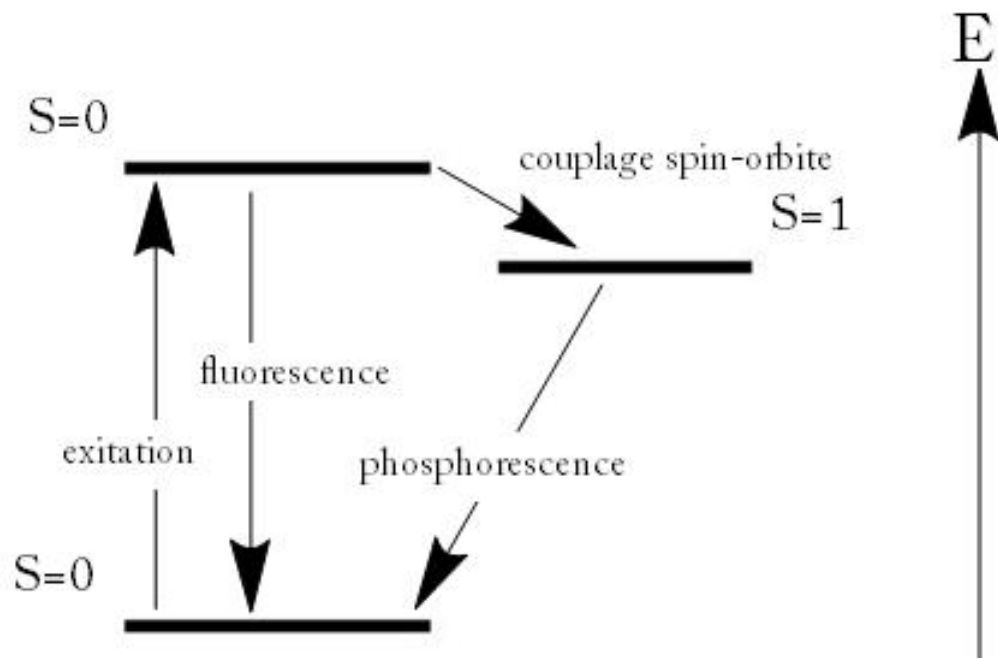


Определения

Фосфоресценция — это особый тип фотолюминесценции.

В отличие от флуоресцентного, фосфоресцентное вещество излучает поглощённую энергию не сразу.

Большее время реэмиссии связано с «запрещёнными» энергетическими переходами в квантовой механике.



ZnS: и $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$
Длительное послесвечение



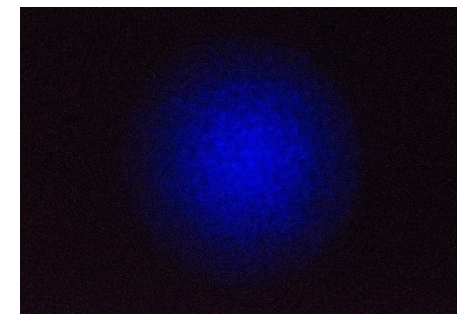
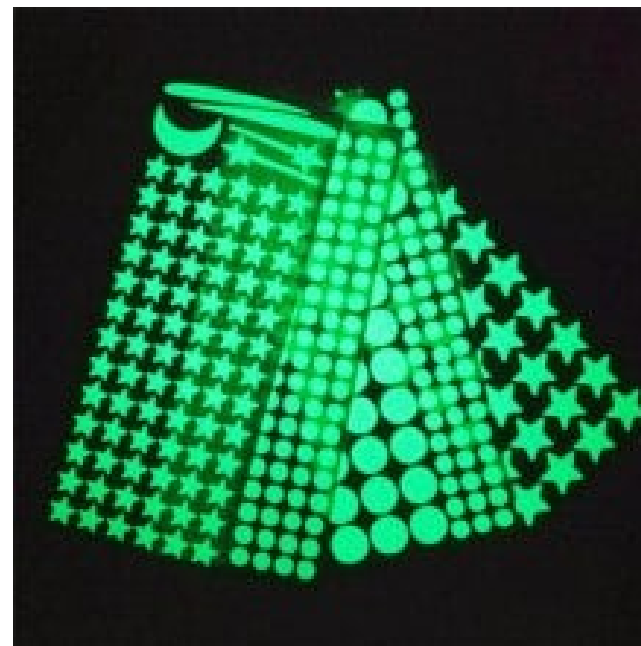
Фосфоресцентные материалы

ZnS:Ag (синий цвет свечения) — для цветных кинескопов с синим цветом свечения.

$(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S:Ag}$ — для рентгеновских трубок

ZnS:Cu (зеленый цвет свечения) — для светящихся табло, панелей, люминофоров осциллографических трубок.

Сцинтилляторы - вещества, излучающие свет при поглощении ионизирующего излучения (гамма-квантов, электронов, альфа-частиц и т. д.). NaI(Tl) , CsF

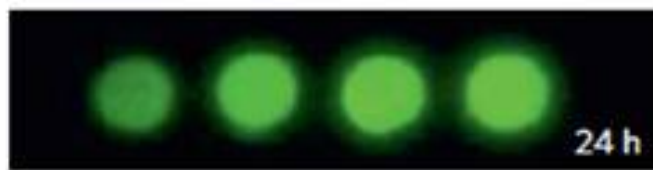
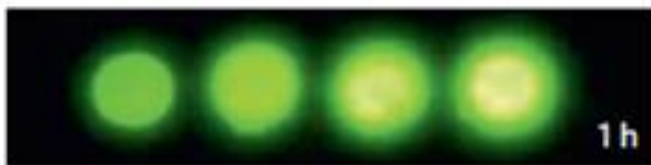


Scintillation in ZnS(Ag) by alpha particles





Фосфоресцентные материалы



SrAl_2O_4 , Eu^{2+} , Dy^{3+} -
в 30 раз ярче,
длительное послесвечение
(до нескольких часов)



SrCO_3 , Al_2O_3 ; Eu_2O_3 ; Dy_2O_3 ; were introduced into a muffle furnace and heated maintained at 1300 °C for 3 hrs under a reducing atmosphere comprised of 10% H_2 and 90% N_2 to get the desired phosphor material.

$\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$



Фосфоресцентные материалы

ЛДП – люминофоры длительного послесвечения

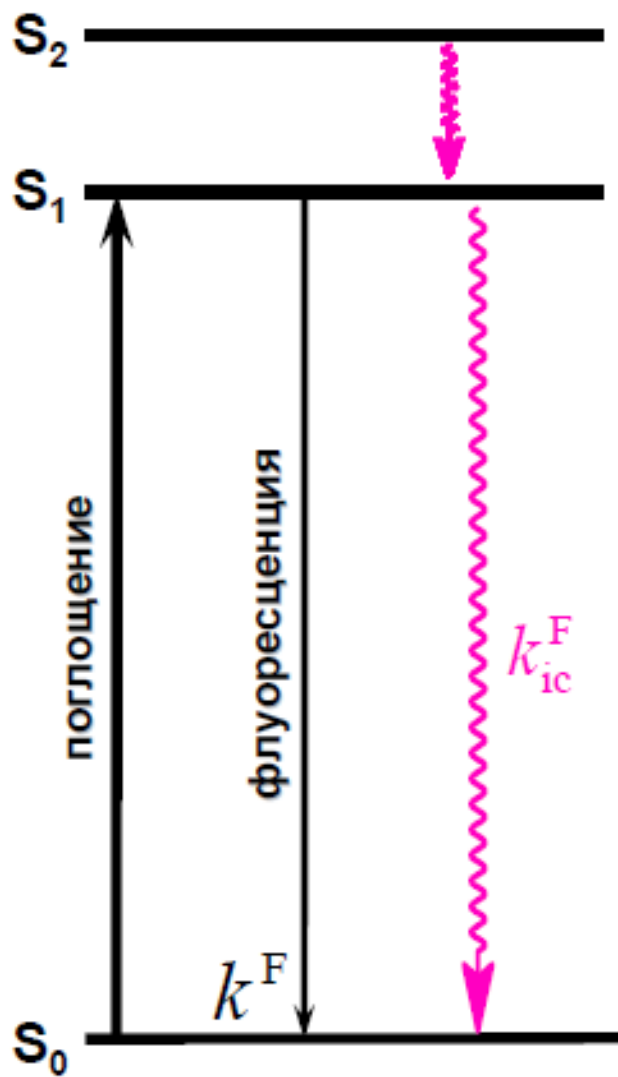
повышают эффективность поисково-спасательных работ, очевидно, должны быть различимы с расстояния нескольких сот метров и обладать высокой гидро- и атмосферостойкостью

ЛДП для маркировки пострадавших должны излучать видимый свет заданного спектра, обладать повышенной интенсивностью излучения, быстрой активацией и высокой гидро- и атмосферостойкостью.





Определения



Флуоресценция

«Быстрая люминесценция»

$10^{-10} - 10^{-7} \text{ с}$



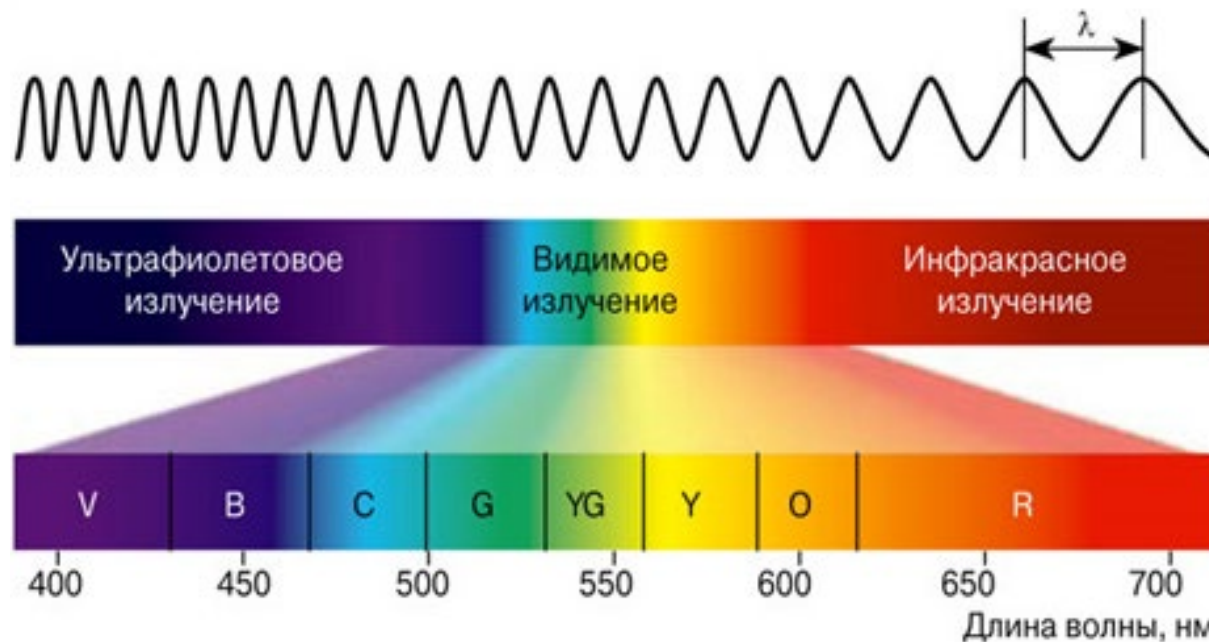
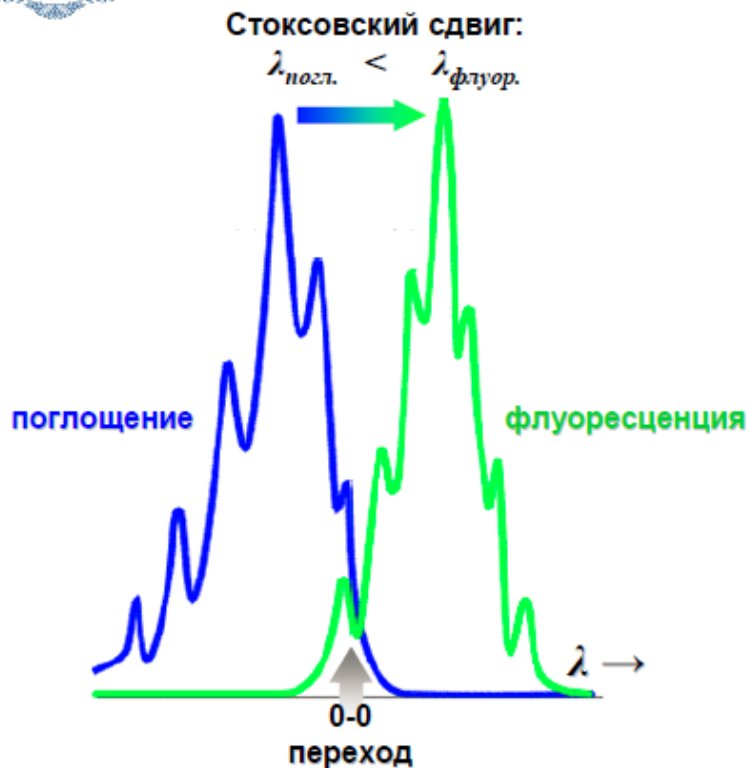


Закон Стокса-Ломмеля

Спектр — распределение интенсивности электромагнитного излучения по частотам или по длинам волн.

Спектр излучения в целом и его максимум всегда сдвинуты по сравнению со спектром поглощения и его максимумом в сторону длинных волн.

$$\lambda_{\text{em}} < \lambda_{\text{ex}}$$

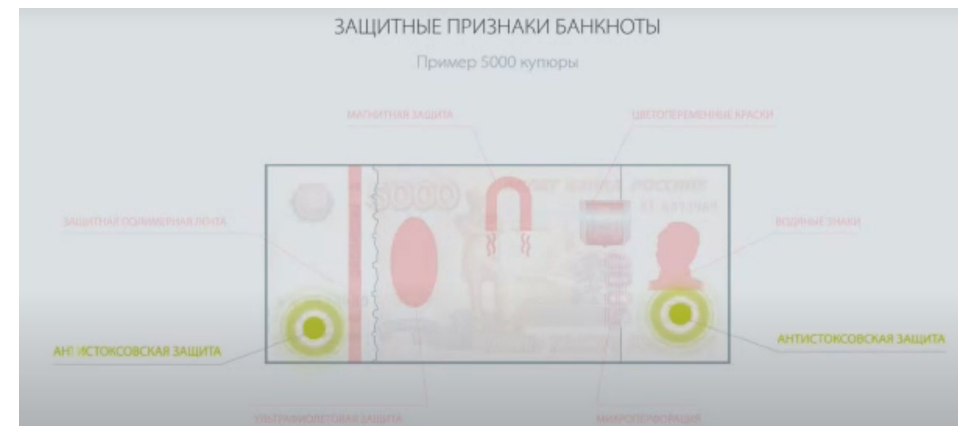
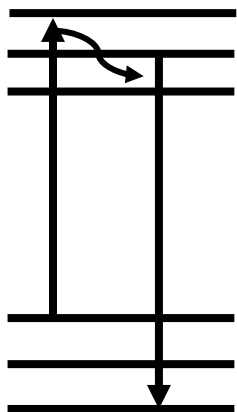




Антистоксовая люминесценция

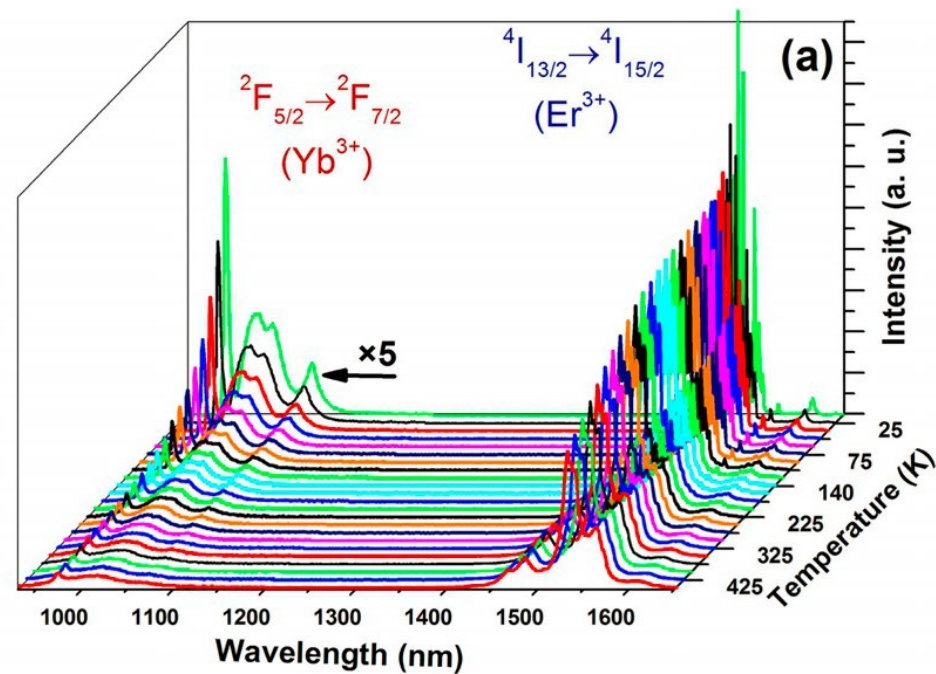
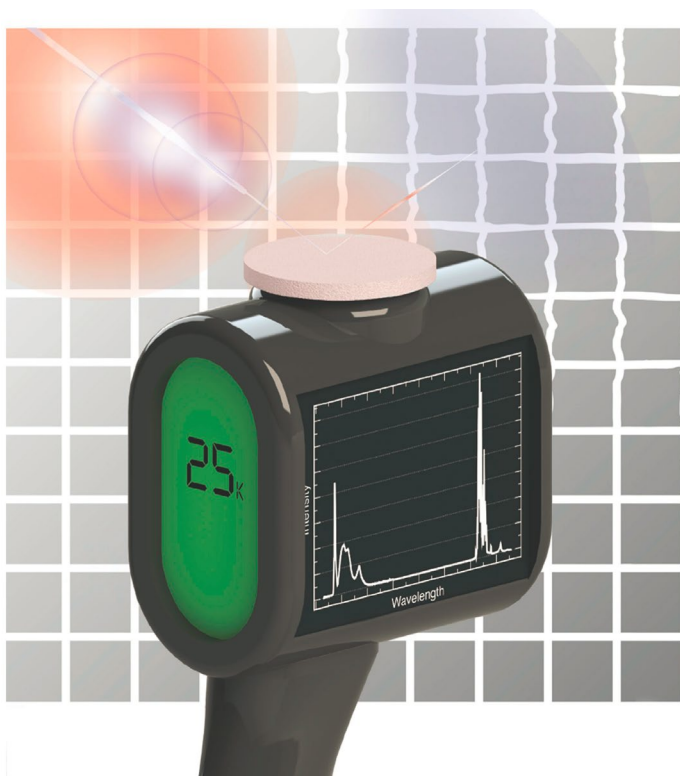
фотолюминесценция, длина волны которой меньше длины волны возбуждающего света:

$$\lambda_{em} < \lambda_{ex}$$



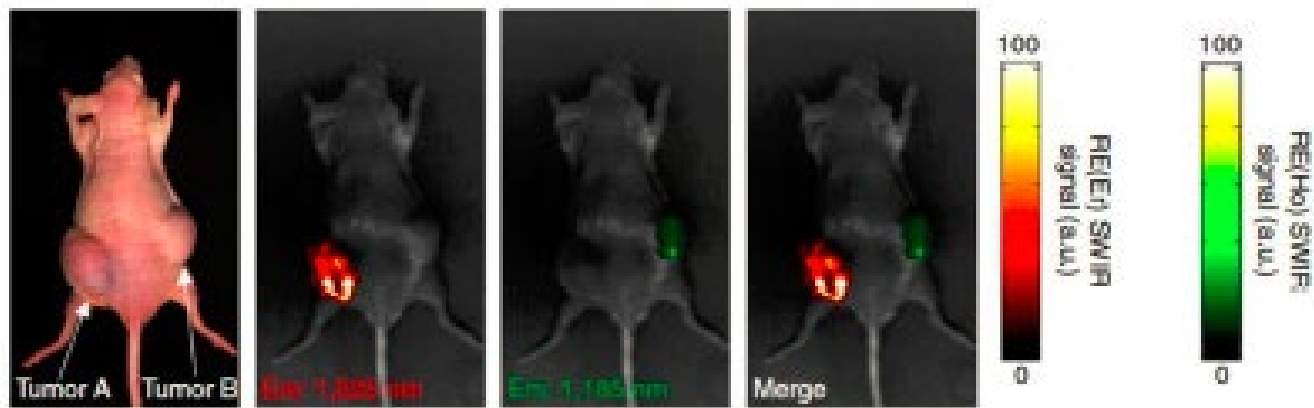


Люминесцентная термометрия



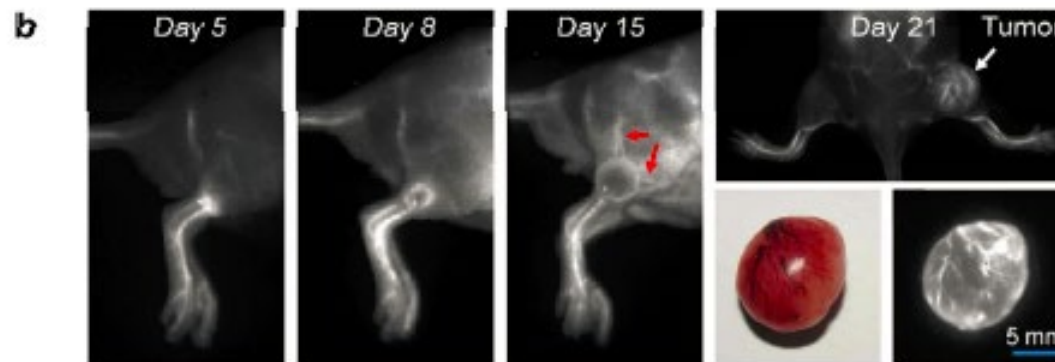
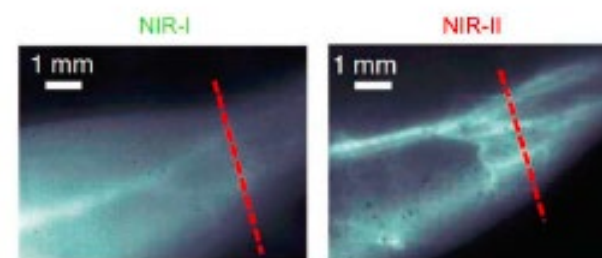
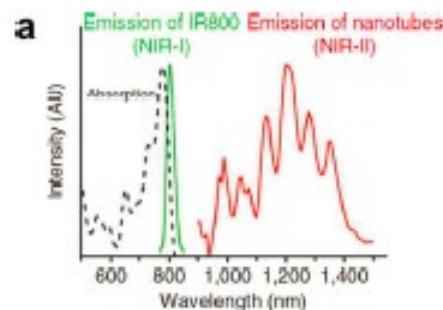
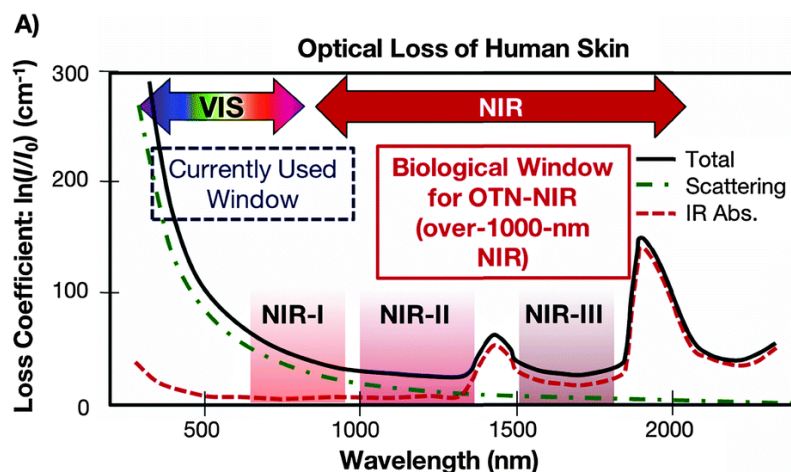
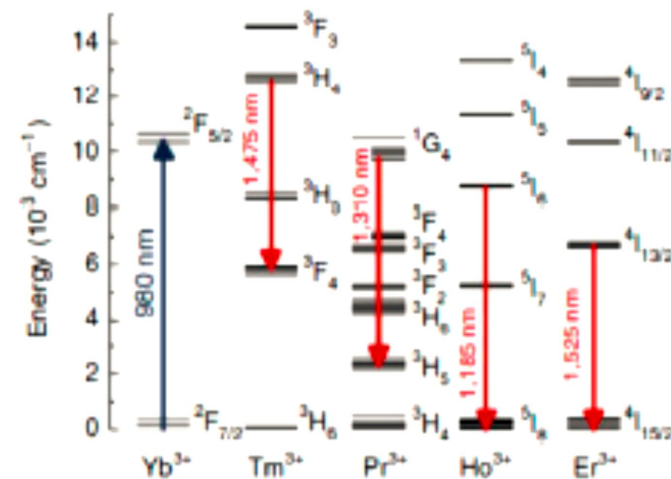


Bioimaging



NIR-II 1000 - 1350 nm

NIR-III 1500 -1800 nm

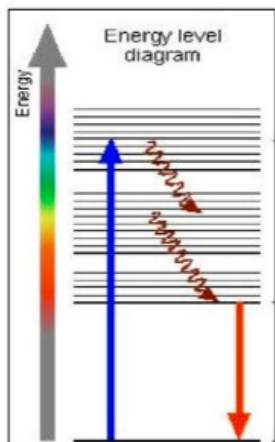


Yb³⁺
Er³⁺
Tm³⁺
Ho³⁺

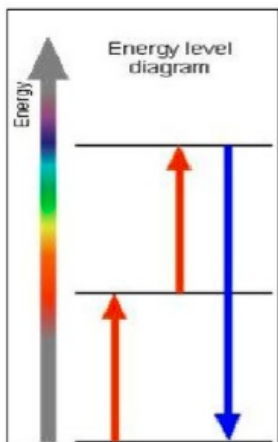


Конверсии спектров

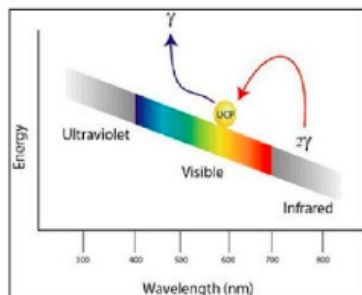
Ап-конверсия — процесс конвертирования нескольких фотонов с более низкой энергией (большая λ) в один фотон с более высокой энергией (меньшая λ)



Обычная люминесценция

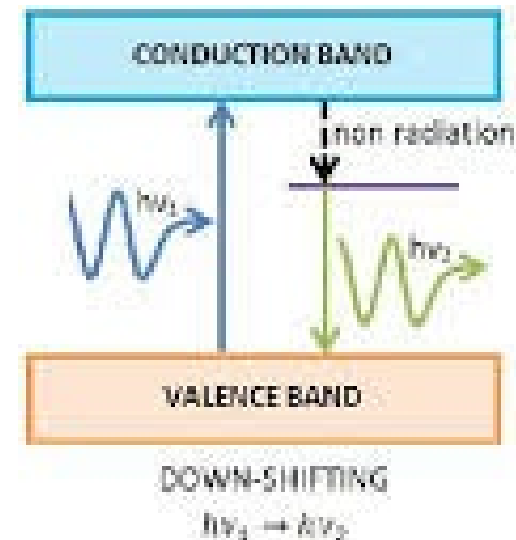


Ап-конверсионная люминесценция



Примером АКП является преобразование инфракрасного излучения в видимый свет.

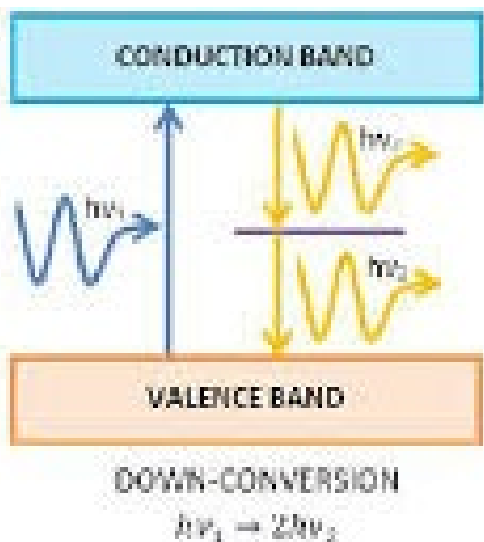
Down-shifting - процесс конвертирования одного фотона с более высокой энергией (меньшая λ) в один фотон с более низкой энергией (большая λ)



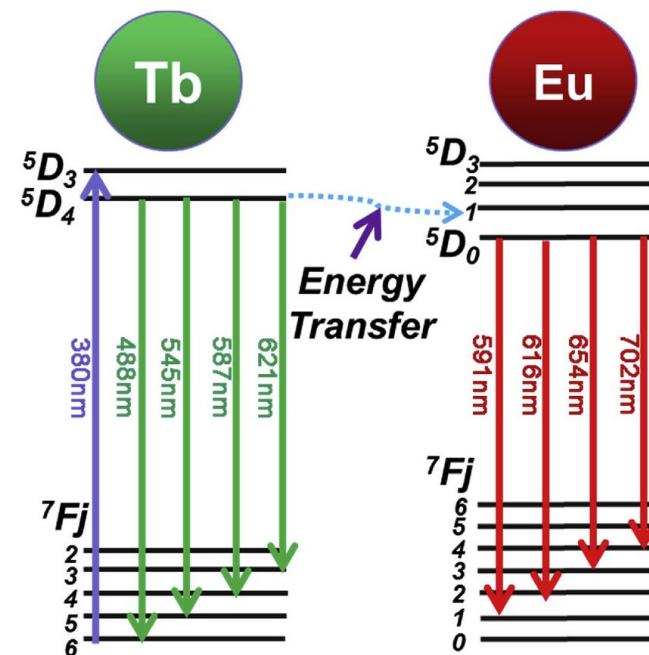


Конверсии спектров

Quantum cutting (квантовая резка) – процесс при котором фотон с большой энергией разделяется на 2 с различными энергиями



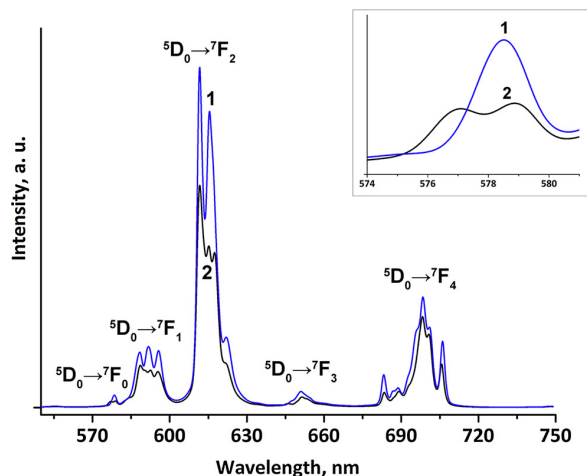
Перенос энергии





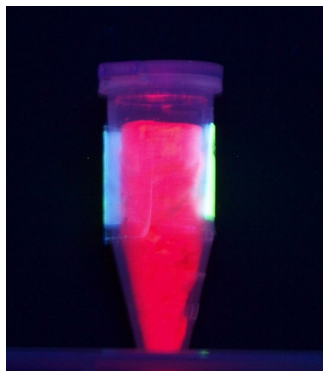
Спектры люминофоров

Eu³⁺

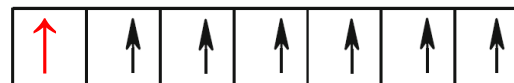


Внутриконфигурационные
4f-4f переходы

Малое возбуждения на 450 нм

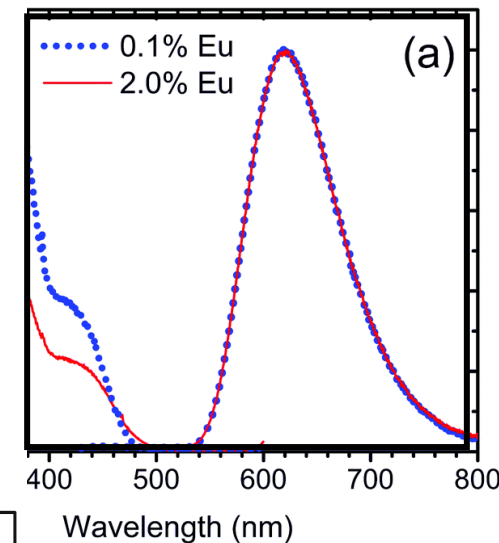


Eu²⁺



Межконфигурационные
5d-4f переходы

- ↑ сила кристаллического поля (↑ поляризация связей)
- ↑ энергия E_g орбиталей
- ↓ энергия полосы излучения

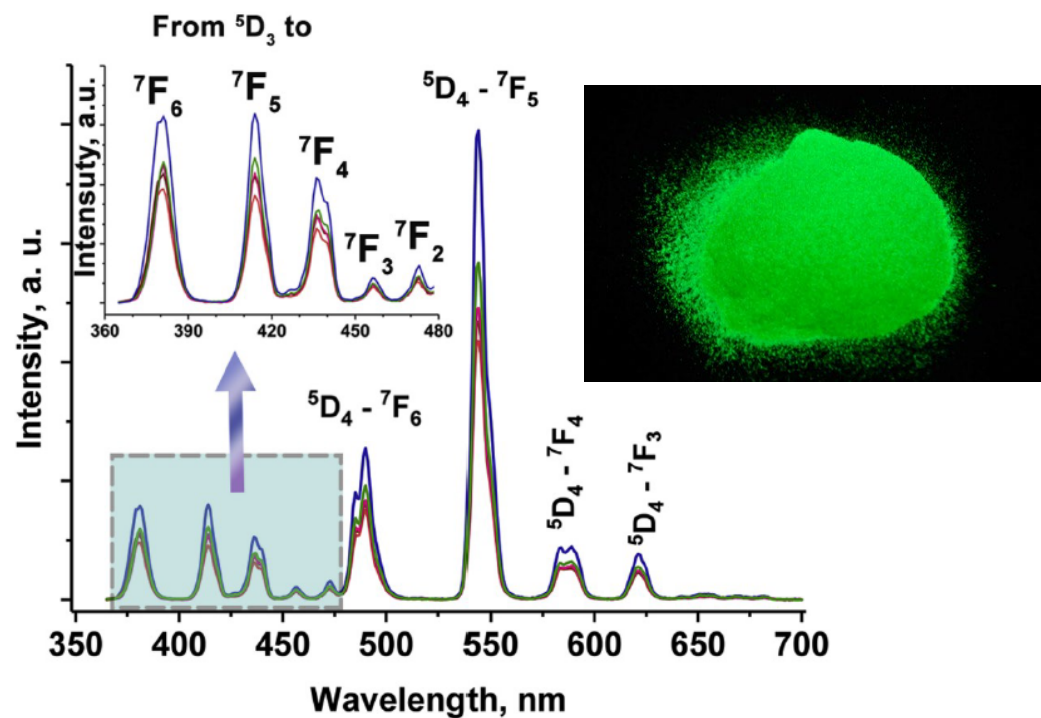


Требование: Ширина спектральной полосы ≤ 50 нм



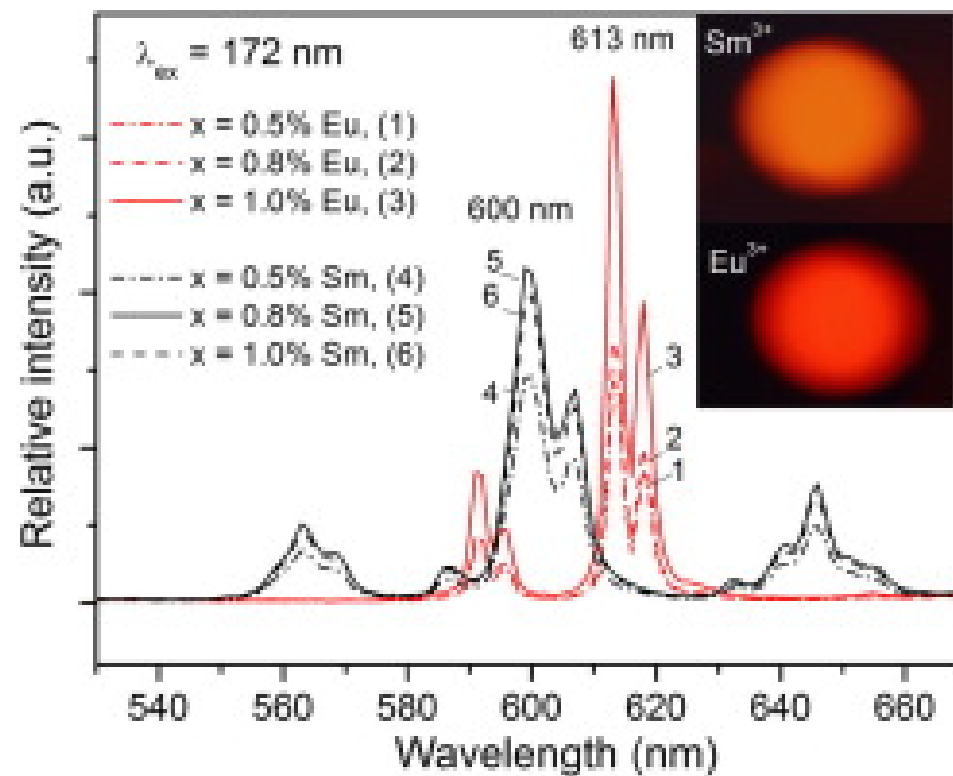
Спектры Люминофоров

Tb³⁺



Deyneko et al. 2020. J. Lumin.

Sm³⁺

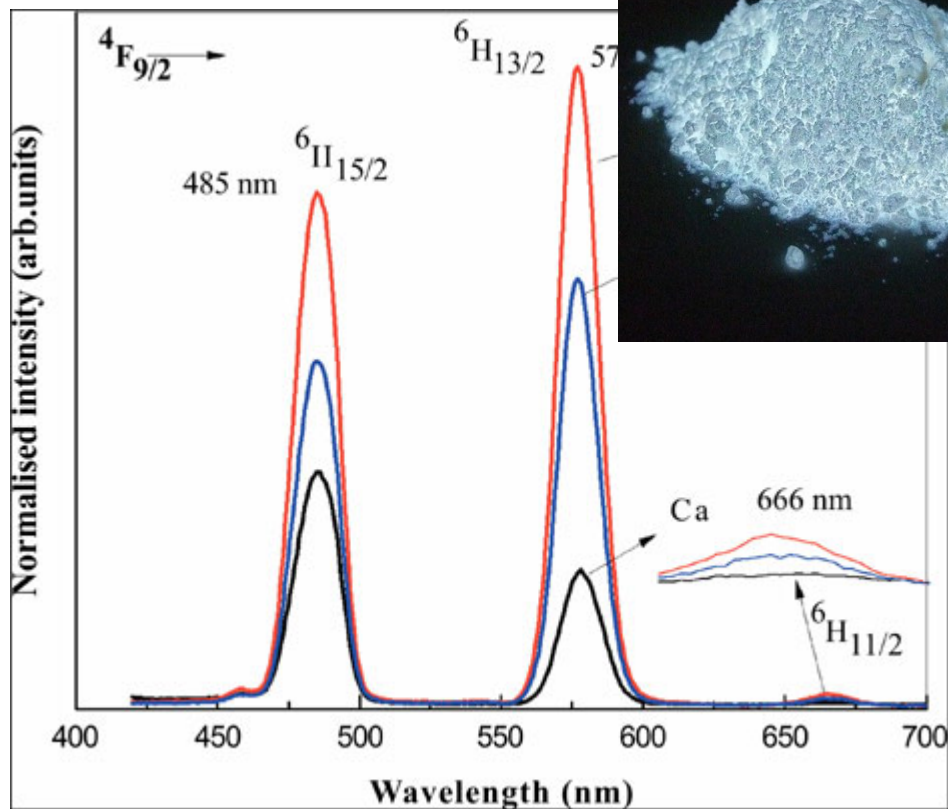


Deyneko et al. 2020. CrystEngComm.

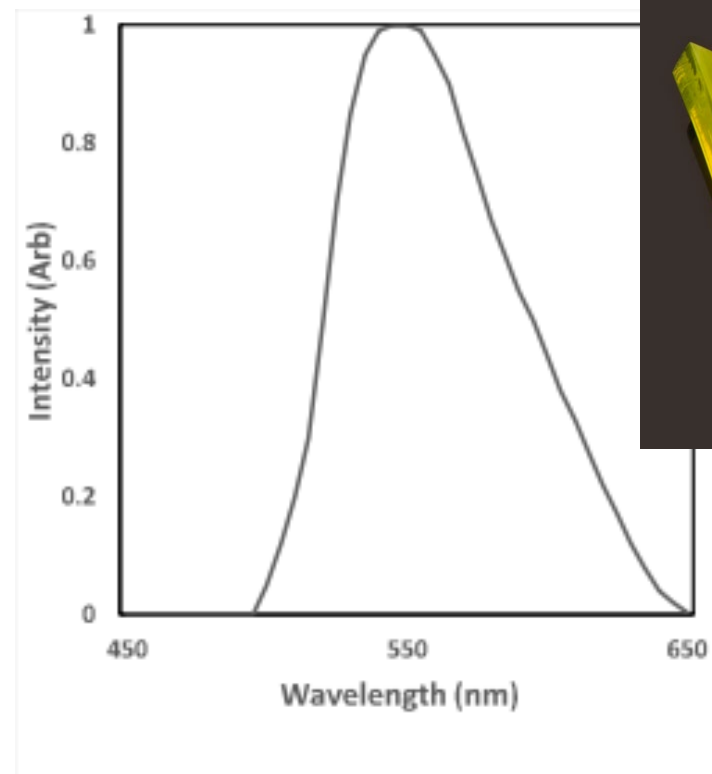


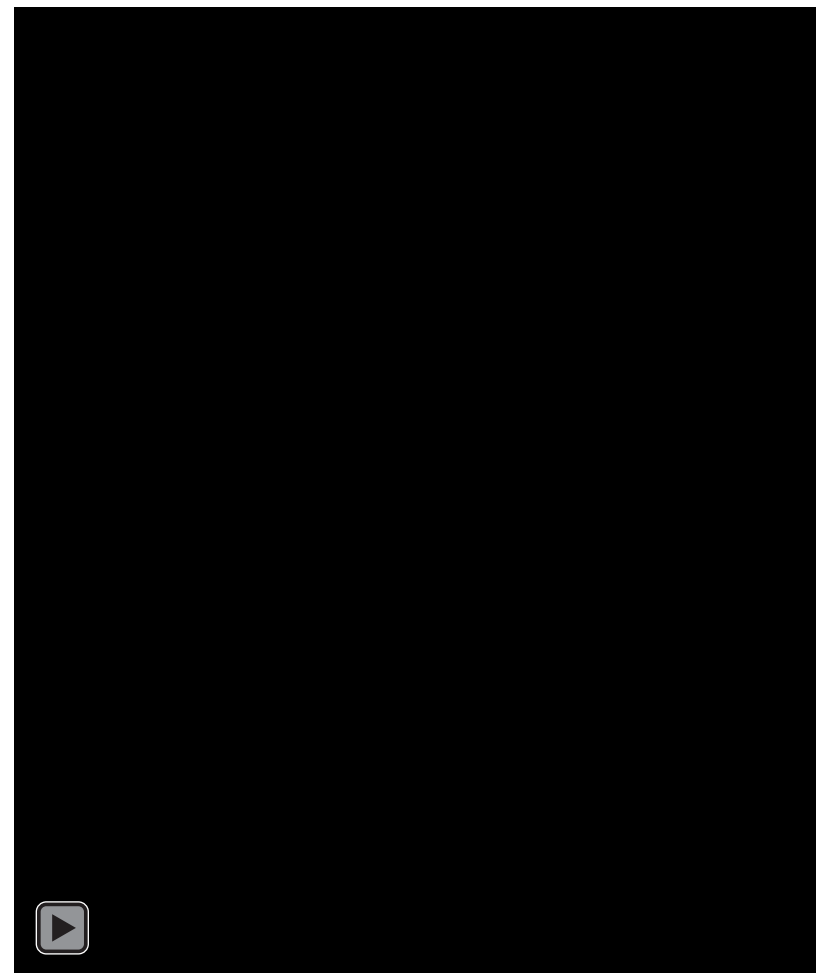
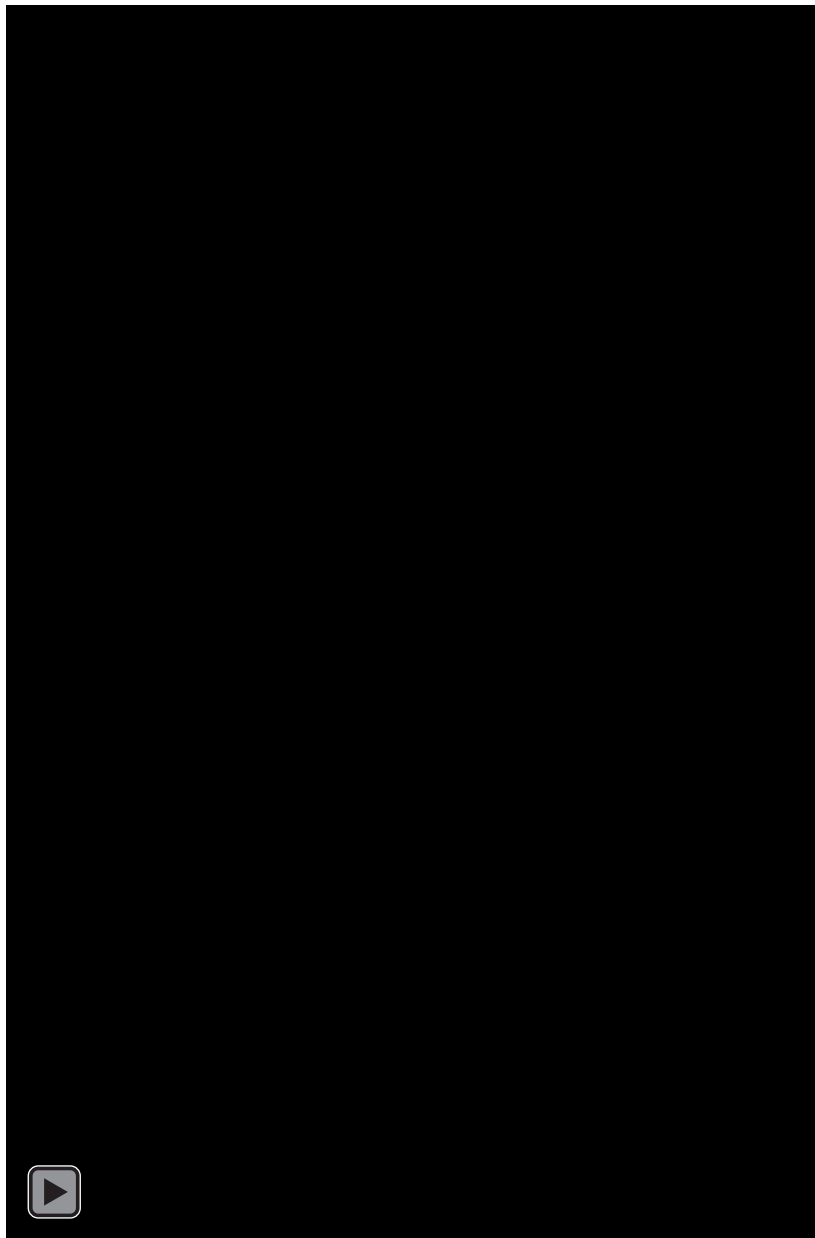
Спектры Люминофоров

Dy³⁺



Ce³⁺







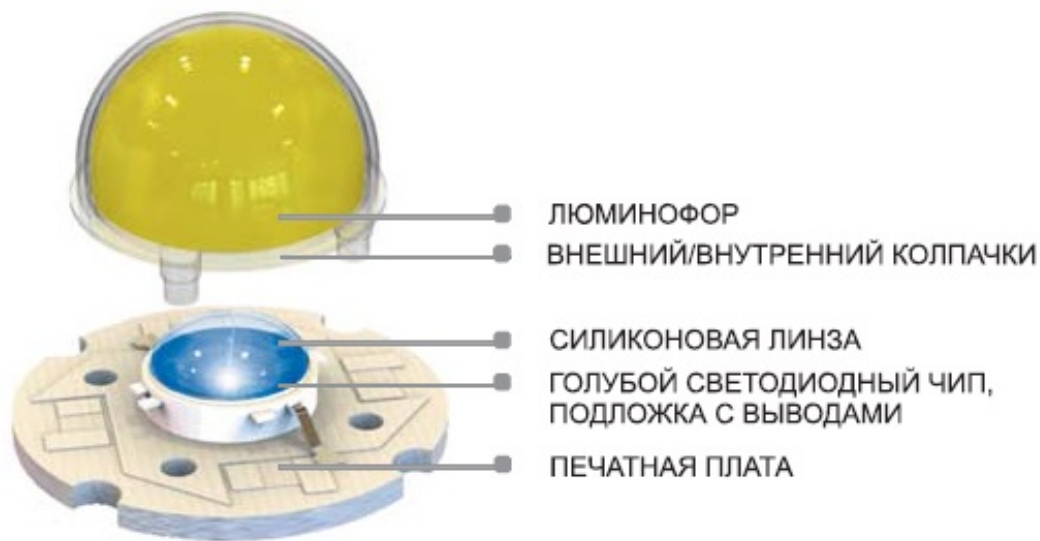
Устройство *ps-WLED* светодиода



Сочетание трех светодиодов – низкое качество света

Решение:

люминофор + светодиод (от синего до УФ)



Синий светодиод + желтый люминофор = белый свет



Светодиод



	Цвет	Прямое напряжение (В)	Полупроводниковый материал
	Инфракрасный	$\Delta U < 1,9$	GaAs, AlGaAs
	Красный	$1,63 < \Delta U < 2,03$	AlGaAs, GaAsP, AlGaInP, GaP
	Оранжевый	$2,03 < \Delta U < 2,10$	GaAsP, AlGaInP, GaP
	Жёлтый	$2,10 < \Delta U < 2,18$	GaAsP, AlGaInP, GaP
	Зелёный	$1,9 < \Delta U < 4,0$	InGaN / (GaN), GaP, AlGaInP, AlGaP
	Синий	$2,48 < \Delta U < 3,7$	ZnSe, InGaN, SiC - подложка
	Фиолетовый	$2,76 < \Delta U < 4,0$	InGaN
	Пурпурный	$2,48 < \Delta U < 3,7$	Двойной: синий/красный диод, синий с красным люминофором, или белый с пурпурным пластиком
	Ультрафиолетовый	$3,1 < \Delta U < 4,4$	Алмаз, BN, AlN, AlGaIn, AlGaInN
	Белый	$\Delta U \approx 3,5$	Сочетание трех светодиодов основных цветов (красный, синий, зелёный), либо люминофор , излучающий белый цвет под воздействием светодиода со спектром от синего до ультрафиолетового;

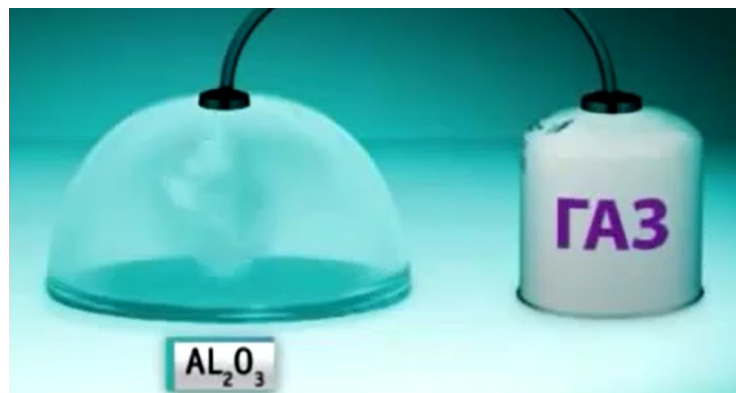


LED технологии



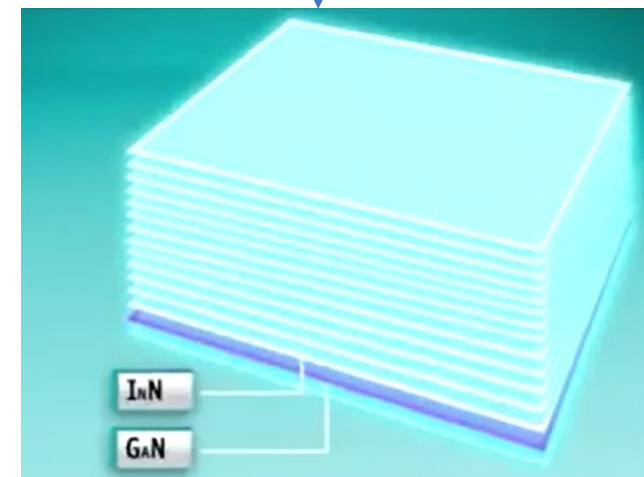
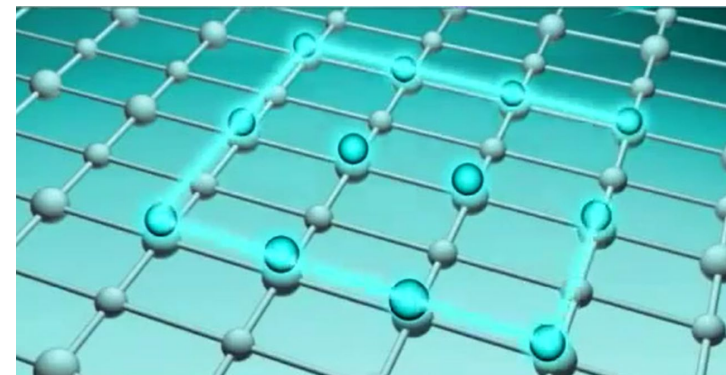
Подложка –
искусственный
сапфир Al_2O_3

Триметилы $(\text{CH}_3)_3\text{Ga} + \text{NH}_3$



Эпитаксий – рост
токопроводящего слоя (In, Ga)

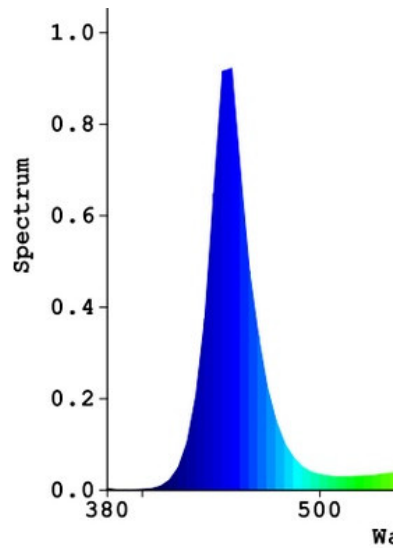
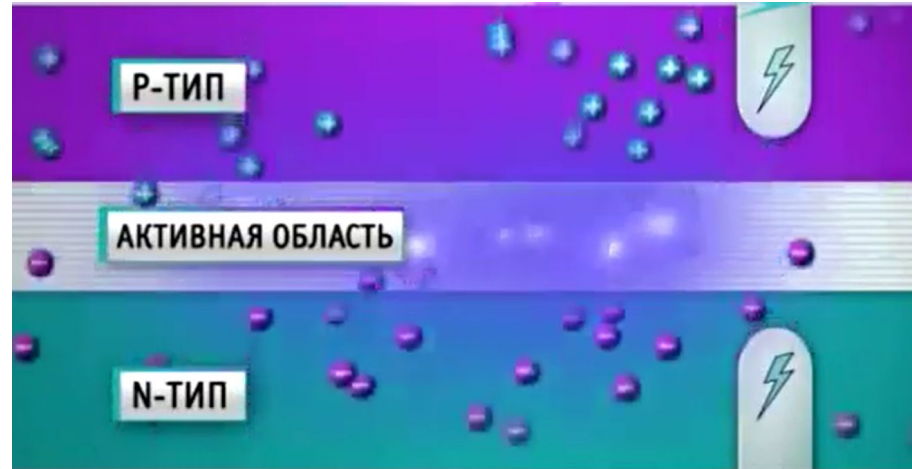
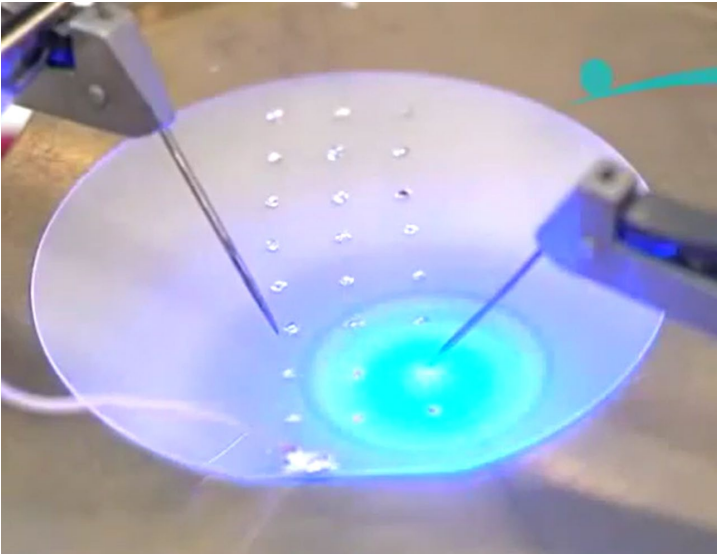
Оседание на подложку
 $(\text{CH}_3)_3\text{Ga} + \text{NH}_3 = \text{GaN} + 3\text{CH}_4 \uparrow$



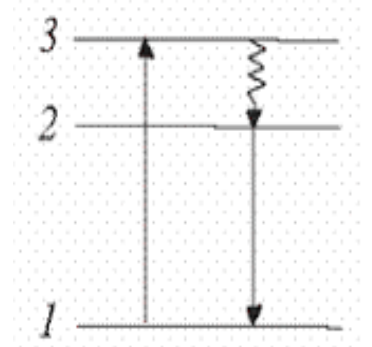
6 часов
~70 слоев
Толщина > 5 мкм

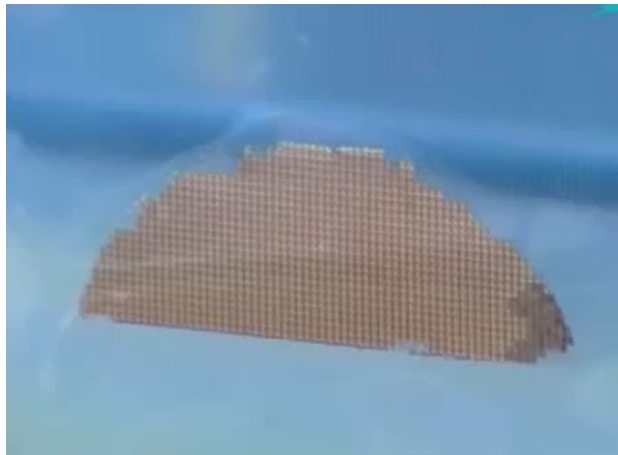


LED технологии

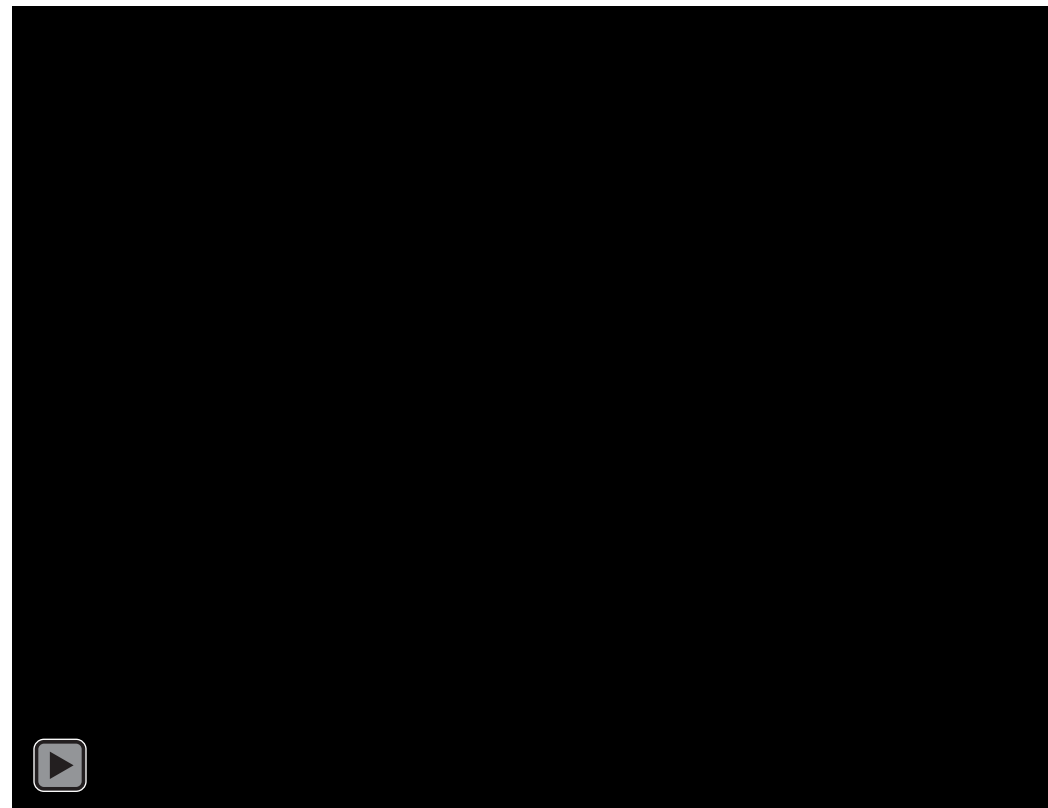
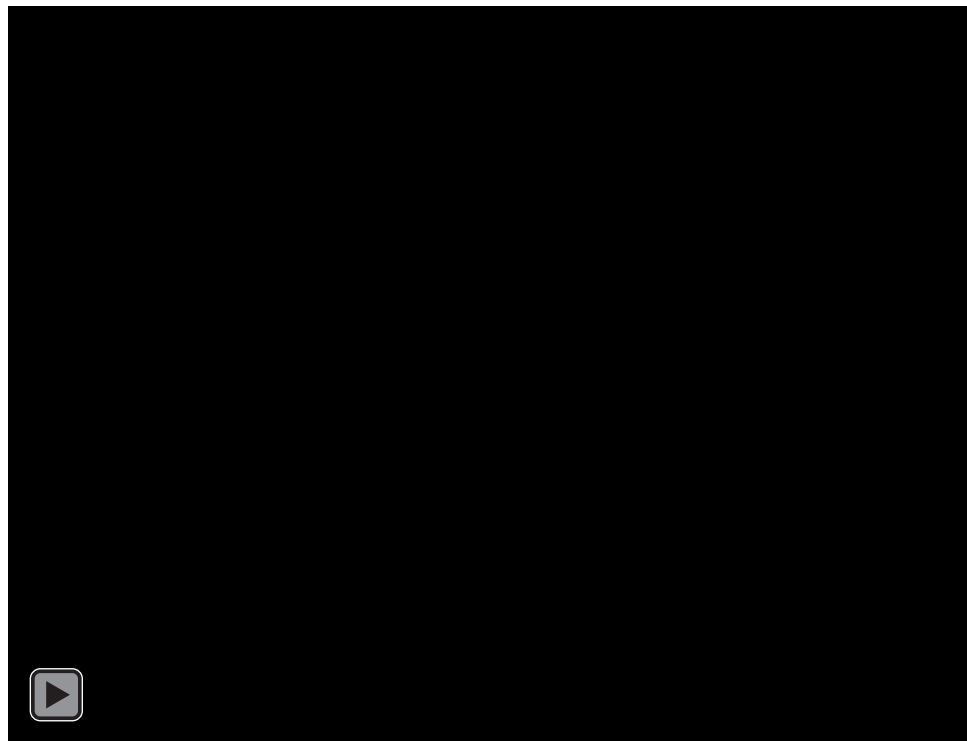


При пропускании электрического тока через **p-n переход** в прямом направлении носители заряда (e^- и дырки) движутся навстречу друг другу и **рекомбинируют с излучением фотонов** (из-за переходов с одного энергетического уровня на другой)





Алмазная резка
Размер кристалла 1 мм²



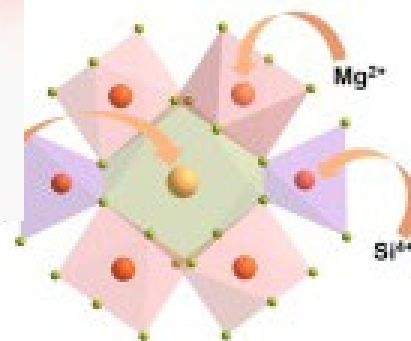
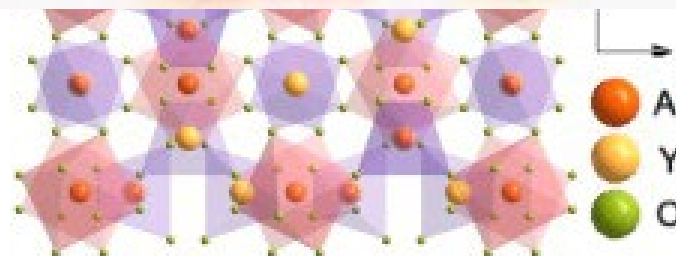
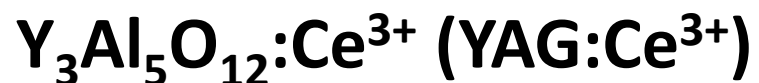


Иттрий алюминиевый гранат

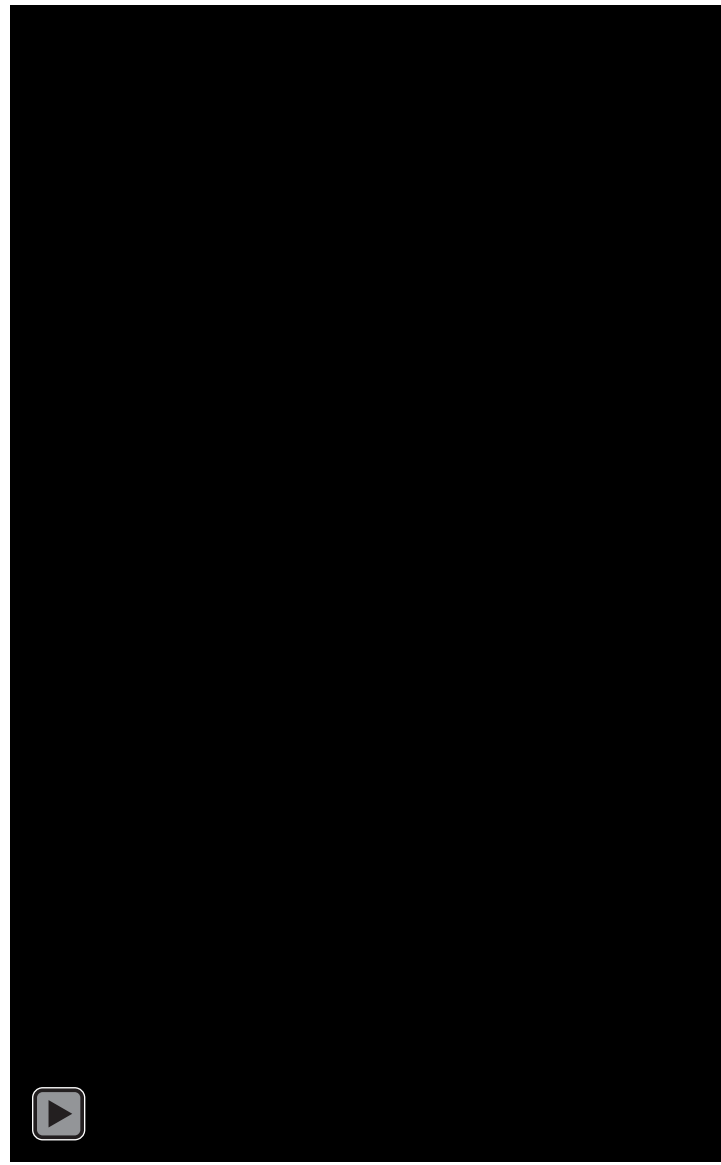
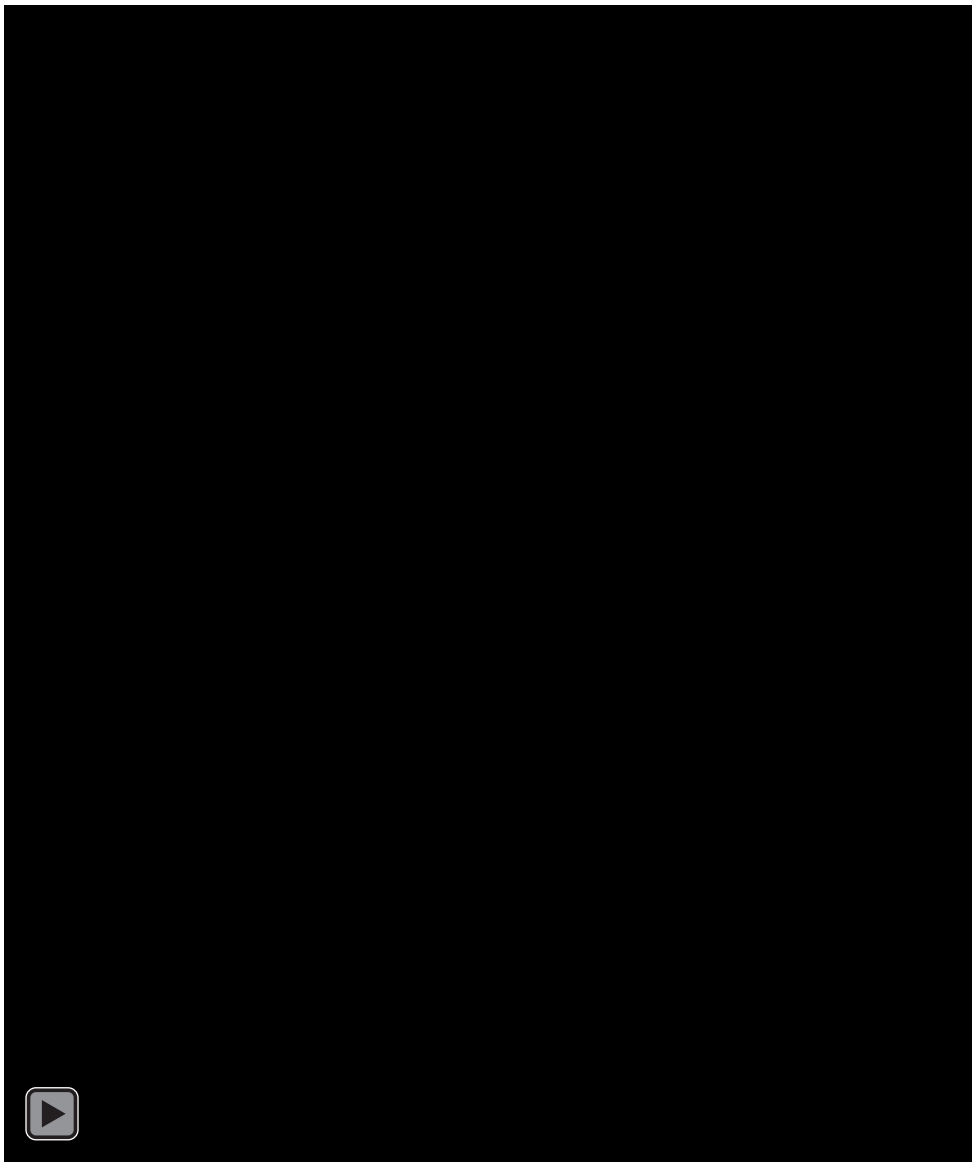
YAG:Ce³⁺



er 365nm UV light



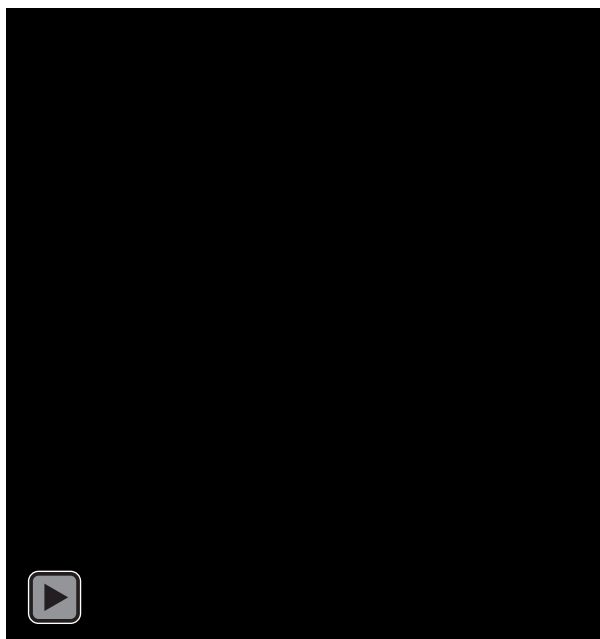
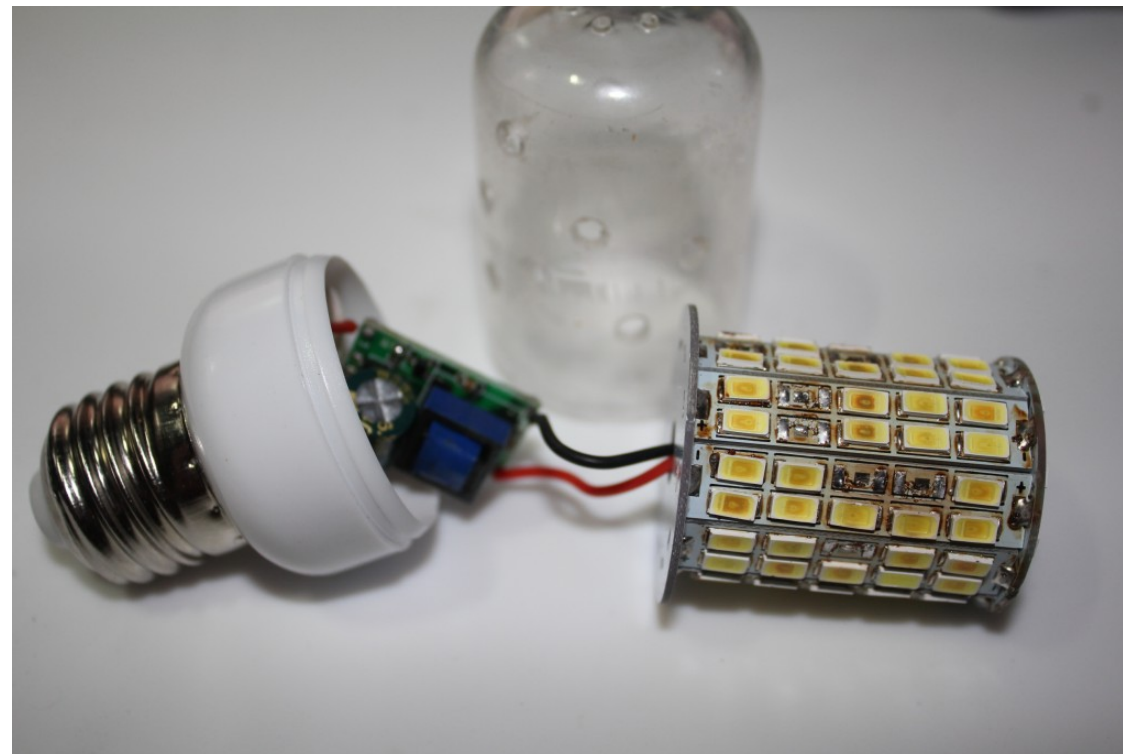






Недостатки

- Низкое качество света
- Зависимость цветового излучения от времени использования и рабочего напряжения
- Квантовый выход
- Деградация люминофора





Качество света

Электротехнические товары для счастливой, светлой и красивой жизни.



239 руб.
Нидерланды



77 руб.
Китай



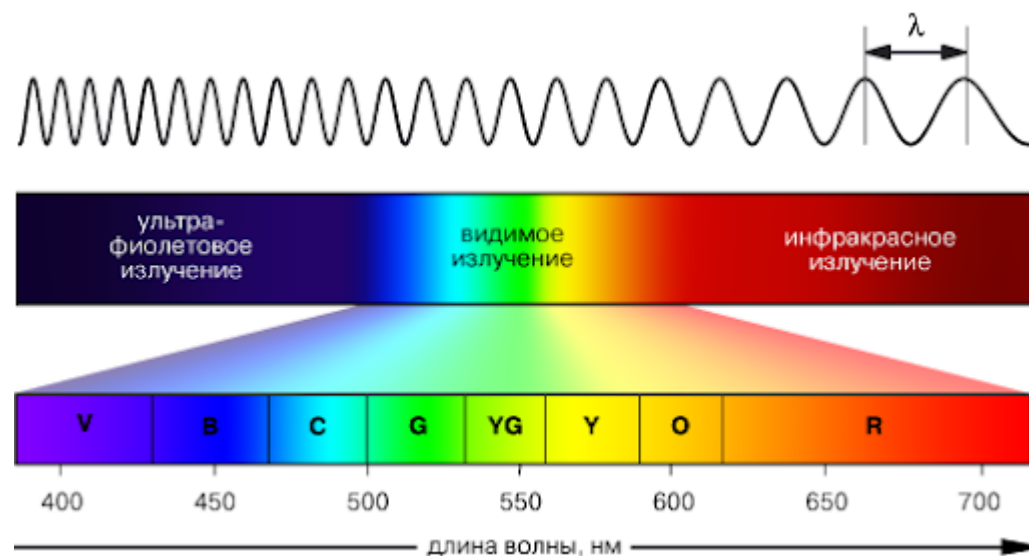
625 руб.

Россия ?
«Оптоган» г. Санкт-Петербург

~ 120 Вт накаливания



Спектры излучения



Спектры излучений

Дневной свет



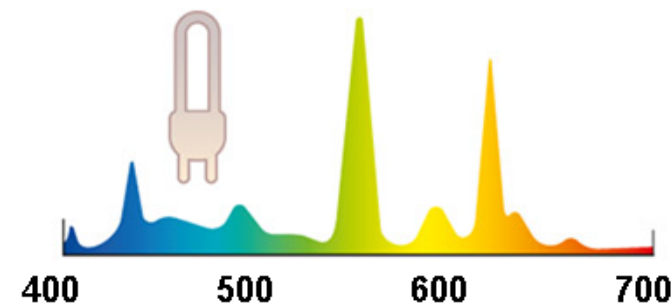
400 500 600 700

Лампа накаливания



400 500 600 700

Люминесцентная лампа



400 500 600 700

Диод



400 500 600 700



CRI – индекс цветопередачи



2700K CRI 97



2700K CRI 90



2700K CRI 80



2700K CRI 70



CRI <70



CRI >70 - <80



CRI >80

***Индекс цветопередачи CRI –
Color Redirecting Index***

количественная мера способности источника света верно отображать цвета освещаемых объектов в сравнении с идеальным или естественным источником света.

CRI у ламп накаливания, и у неба (дневной свет) считается равным 100, при том что ни один из этих источников света не является действительно безупречным.





Современные люминофоры

Коммерчески доступный для pc-LEDs

Желтый люминофор YAG:Ce ; $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$

Малое число люминофоров других цветов для pc-LEDs из-за требований:

высокая эффективность преобразования при температурах до 200°C

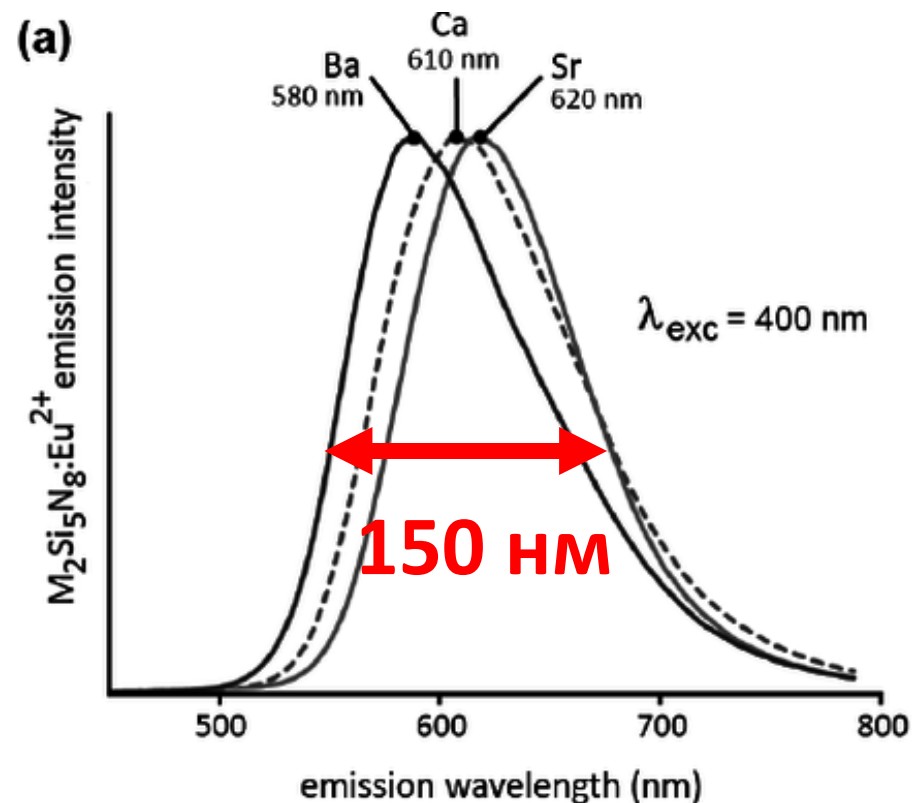
высокая стойкость к деградации.

Eu^{2+} допированные **красные** люминофоры

$(\text{Ba,Sr})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ ($\lambda_{\text{em}} \sim 590\text{--}625\text{ nm}$, $\text{FWHM} > 100\text{ nm}$);

$(\text{Ca,Sr})\text{SiAlN}_3:\text{Eu}^{2+}$ ($\lambda_{\text{em}} \sim 610\text{--}660\text{ nm}$, $\text{FWHM} > 120\text{ nm}$).

Широкие полосы значительно ограничивают максимально достижимую световую отдачу, часть света излучается за пределами диапазона чувствительности человеческого глаза (выше 700 nm).



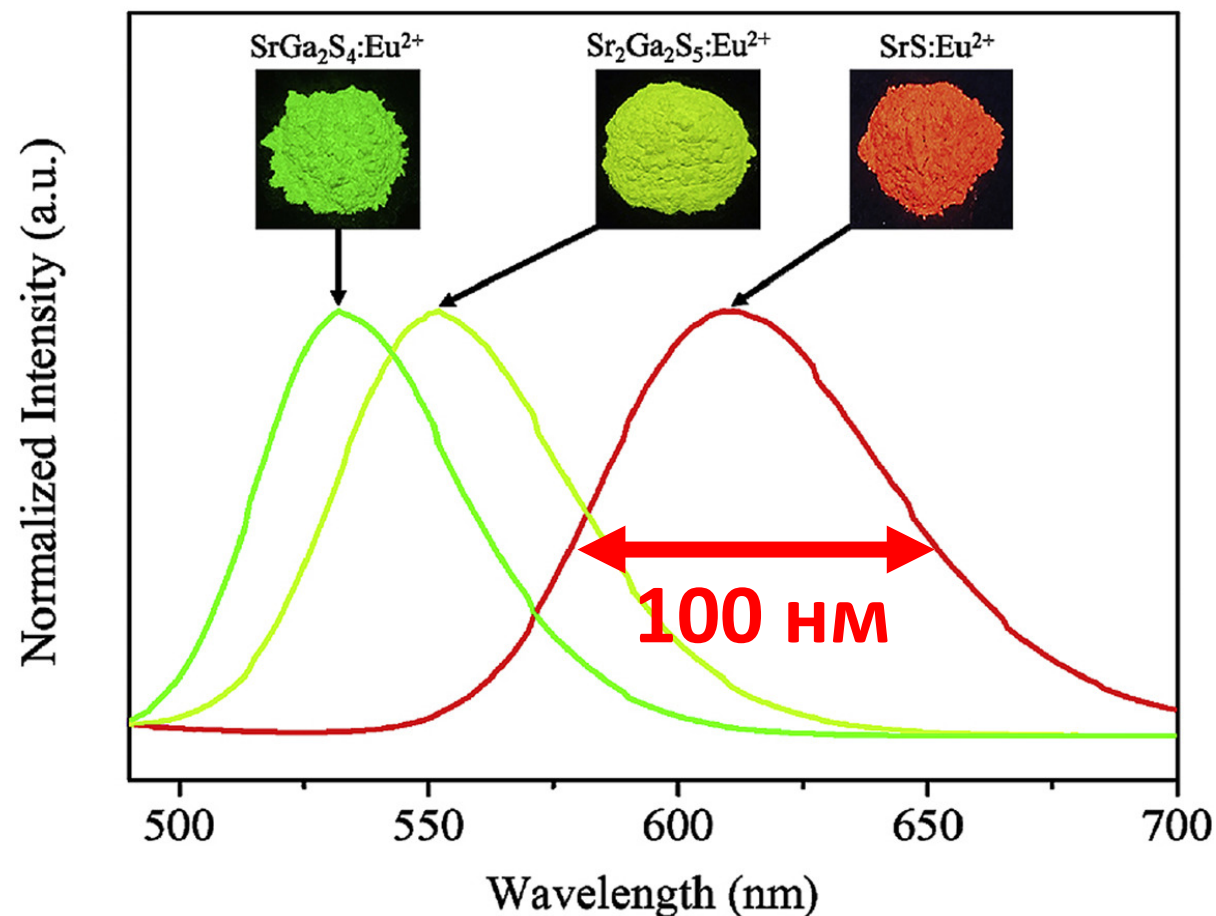


Современные люминофоры

Материалы с более узким излучением:
сульфиды $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}:\text{Eu}^{2+}$ ($\lambda_{\text{изл}} \sim 615\text{--}650\text{ нм}$,
 $\text{FWHM} > 80\text{ нм}$).

Ограничения затрудняют практическое применение:

- сильное температурное тушение
- высокая чувствительность к гидролизу (ионная природа бинарных сульфидов)
- токсичность продуктов гидролиза (H_2S)



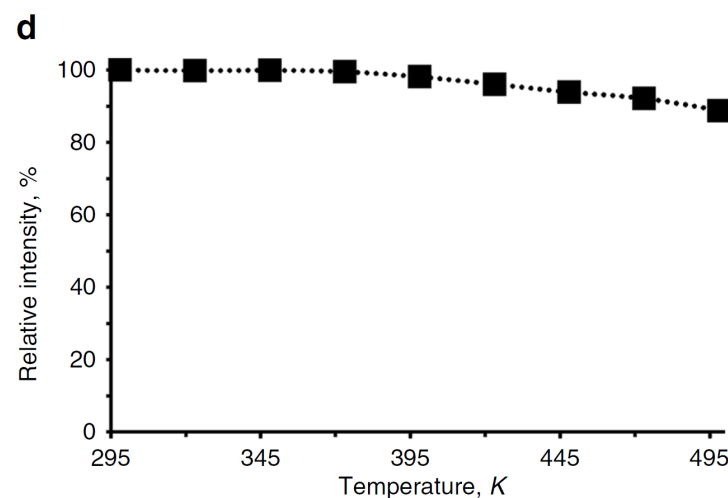
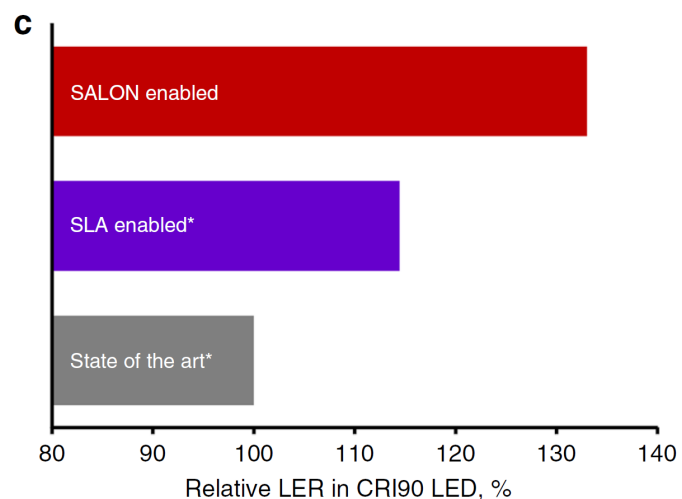
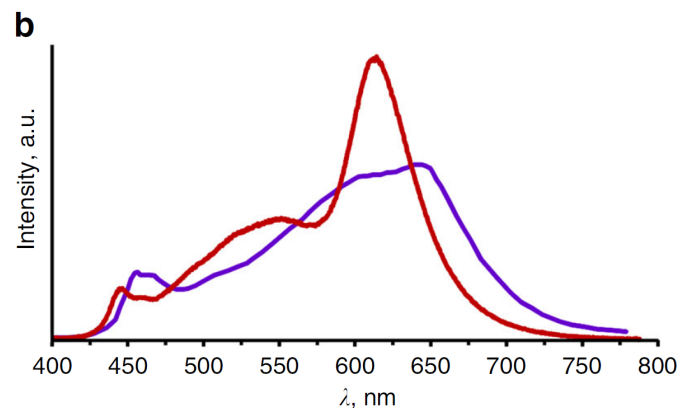
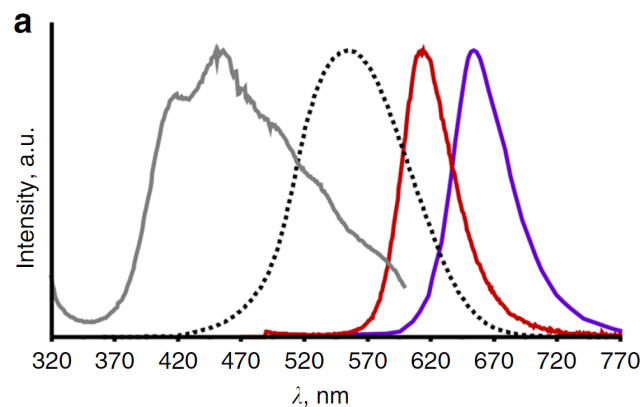


Современные люминофоры

SALON:Eu²⁺

Sr[LiAl₃N₄]:Eu²⁺

Sr[Li₂Al₂O₂N₂]:Eu²⁺



Тетраэдры AlN₄; LiN₄,



ARTICLE

<https://doi.org/10.1038/s41467-019-09632-w>

OPEN

Sr[Li₂Al₂O₂N₂]:Eu²⁺—A high performance red phosphor to brighten the future

Gregor J. Hoerder¹, Markus Seibald², Dominik Baumann², Thorsten Schröder², Simon Peschke², Philipp C. Schmid², Tobias Tyborski², Philipp Pust³, Ion Stoll³, Michael Bergler³, Christian Patzig⁴, Stephan Reißhaus⁴, Michael Krause⁴, Lutz Berthold⁴, Thomas Höche⁴, Dirk Johrendt⁵ & Hubert Huppertz¹

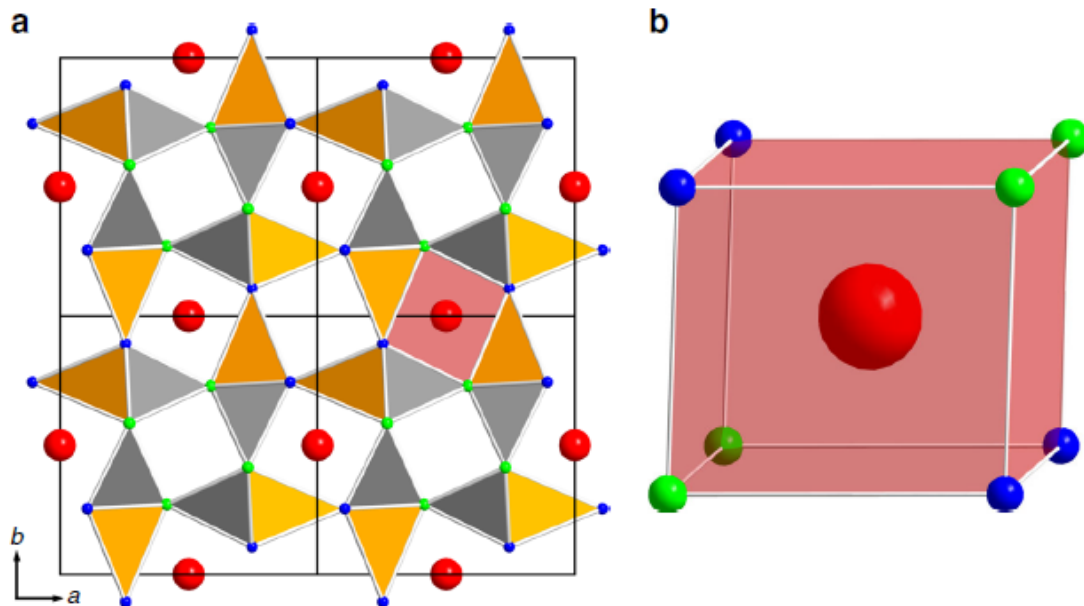


Современные люминофоры

SALON:Eu²⁺

P42/m

Sr²⁺ → Eu²⁺



Малая ширина пика (FWHM) за счет к высокой локальной микросимметрии позиций Eu²⁺

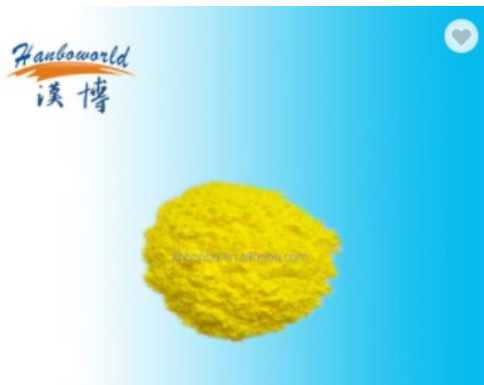
Упорядоченное расположения 4 О и 4 N атомы

Образование кубообразного координационного многогранника.

Более изотропной структурной релаксации возбужденных состояний в Eu²⁺
уменьшение количество различных состояний, связанных с эмиссионным процессом.



Цена вопроса



Высококачественный светодиодный желтый фосфорный порошок

FOB Reference Price: [Get Latest Price](#)

0,40 \$ - 0,70 \$ / г 50 г/г (Min. Order)

Shipping: Support Морской фрахт

[Alibaba.com Freight](#) | [Compare Rates](#) | [Learn more](#)

Оплата: [VISA](#) [MasterCard](#) [T/T](#) Online Transfer [Apple Pay](#) [WesternUnion/WU](#)



Высококачественный высококачественный светодиодный фосфо красного цвета

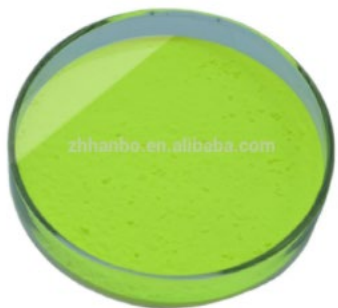
FOB Reference Price: [Get Latest Price](#)

10,00 \$ - 15,00 \$ / г 50 г/г (Min. Order)

Shipping: Support Морской фрахт

[Alibaba.com Freight](#) | [Compare Rates](#) | [Learn more](#)

Оплата: [VISA](#) [MasterCard](#) [T/T](#) Online Transfer [Apple Pay](#) [WesternUnion/WU](#)



3,00 \$ - 5,00 \$ / г 50 г/г (Min. Order)

Время выпол...	Количество(г)	1 - 1000	>1000
	Примерное время (в днях)	2	Договорная

Изготовление н...Фосфорно-функция(Мин. заказ: 1000 г)

[Alibaba.com Freight](#) | [Compare Rates](#) | [Learn more](#)

Оплата: [VISA](#) [MasterCard](#) [T/T](#) Online Transfer [Apple Pay](#) [WesternUnion/WU](#)

Синтез

LiAlH_4 , AlN , SrH_2 , EuF_3 (2 ч, 1 000 °C атмосфера ($\text{N}_2:\text{H}_2$ 95:5%).

$\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, LiN_3 , Eu_2O (5 ч, 1 000 °C атмосфера ($\text{N}_2:\text{H}_2$ 95:5%).

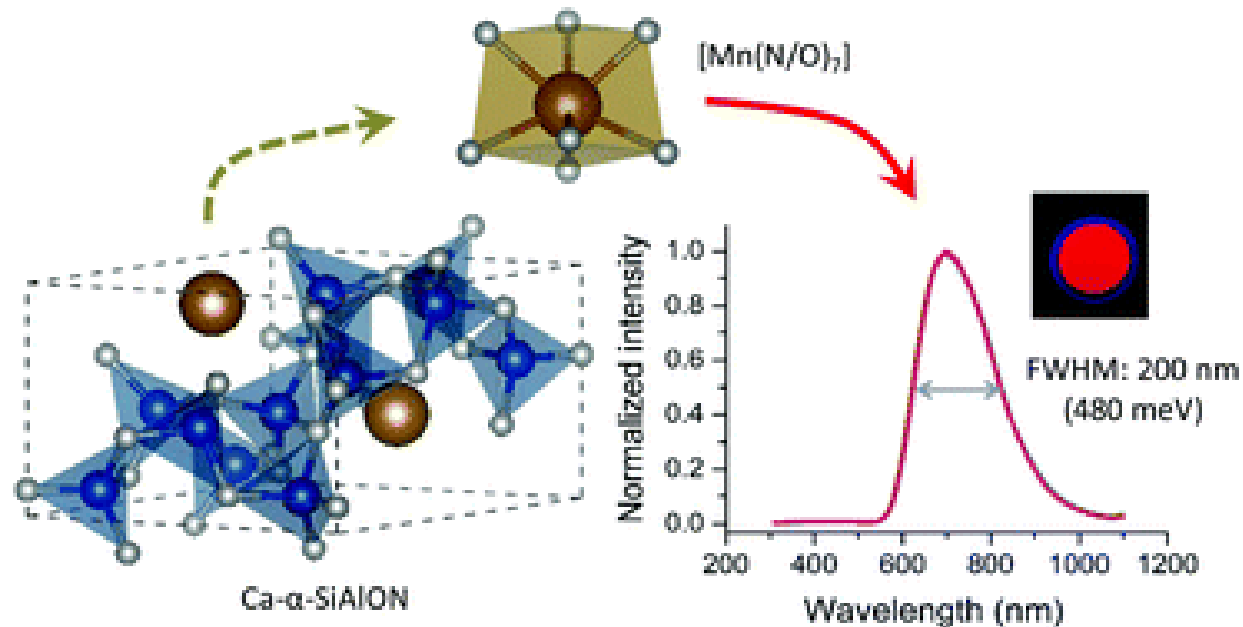
Современные люминофоры

Mn²⁺ activated Ca- α -SiAlON d-d переходы, внутрицентровые

B Materials and methods

Synthesis

All samples investigated in the present work were obtained by the solid-state reaction method. High purity reagent grade chemicals of Si₃N₄ (SN-E10 grade, Ube Chemicals, Japan), AlN (99.9%, Sigma-Aldrich, Germany), CaCO₃ (99.9%, Merck), BaCO₃ (99.9%, Merck), MnCO₃ (99.9%, Sigma-Aldrich, Germany), MnF₂ (99.99%, Sigma-Aldrich, Germany), EuF₃ (99.99%, Highway Chemicals, NL), YbF₃ (99.99%, Highway Chemicals, NL) and CeF₃ (99.99%, Highway Chemicals, NL) were used. The precursor chemicals were weighed in a stoichiometric ratio and mixed thoroughly using agate mortar-pestle. Acetone was used as dispersant during mixing. In doped samples, the respective dopant ions were incorporated by substituting equivalent metal ions (Ca²⁺) contents in atomic % (at%), *i.e.* Ca_{1-x-y}Si₃Al₃ON₁₅:xMn,y(Eu/Yb/Ce), where $x = 0-15$ at% and $y = 0, 0.5$ at%. The well-mixed powder batches were transferred into covered BN crucibles and fired at high temperature under 10% H₂-90% N₂ gas-flow reducing atmosphere. The sintering temperature for Ca- α -SiAlON was set at 1650 °C for 5 hours dwell time, unless specified otherwise in the text. The ramp rate was 200 K hour⁻¹. To compare, Mn²⁺ doped BaSi₃Al₃O₄N₅ (5 at% Mn) and AlN (1 at% Mn) samples



Materials
Advances

ROYAL SOCIETY
OF CHEMISTRY

PAPER

[View Article Online](#)
[View Journal](#) | [View Issue](#)

 Check for updates

Cite this: *Mater. Adv.*, 2021, 2, 2075

Mn²⁺ activated Ca- α -SiAlON – broadband deep-red luminescence and sensitization by Eu²⁺, Yb²⁺ and Ce³⁺†

Atul D. Sontakke,^a Arnoldus J. van Bunningen,^a Sadakazu Wakui^{ab} and Andries Meijerink^{a*}

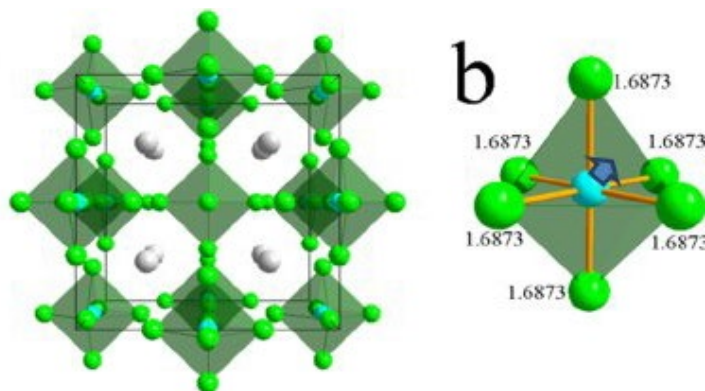
The covalent character of (oxy)nitrides has enabled tuning of emission color for new Eu²⁺- and Ce³⁺-doped phosphors and widespread implementation in white light LEDs. Mn²⁺-doped (oxy)nitrides form a relatively unexplored class of luminescent materials with great potential as orange to near infrared (NIR) phosphor in white light and NIR LEDs. Here we report deep red broad band emission around 700 nm for Mn²⁺ in Ca- α -SiAlON. The emission shows a complex and gradual temperature quenching behavior and an unexpectedly large blue shift of the band maximum from 740 nm at 75 K to 670 nm at 475 K.

Mater. Adv., 2021, 2, 2075



Современные люминофоры

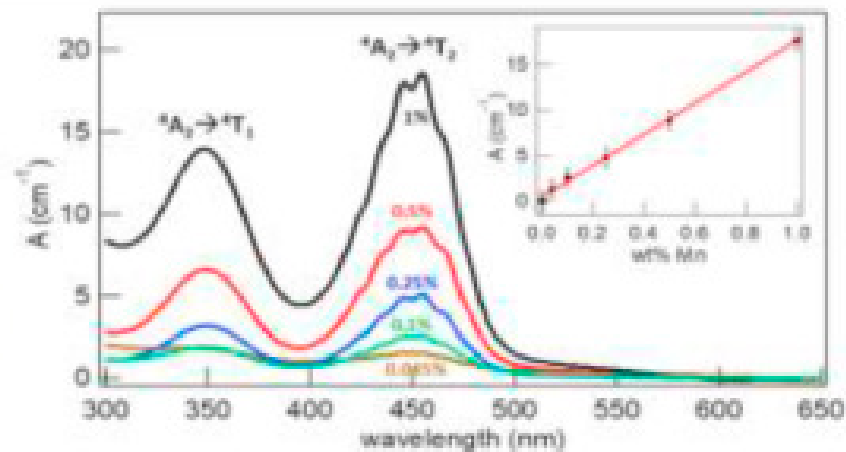
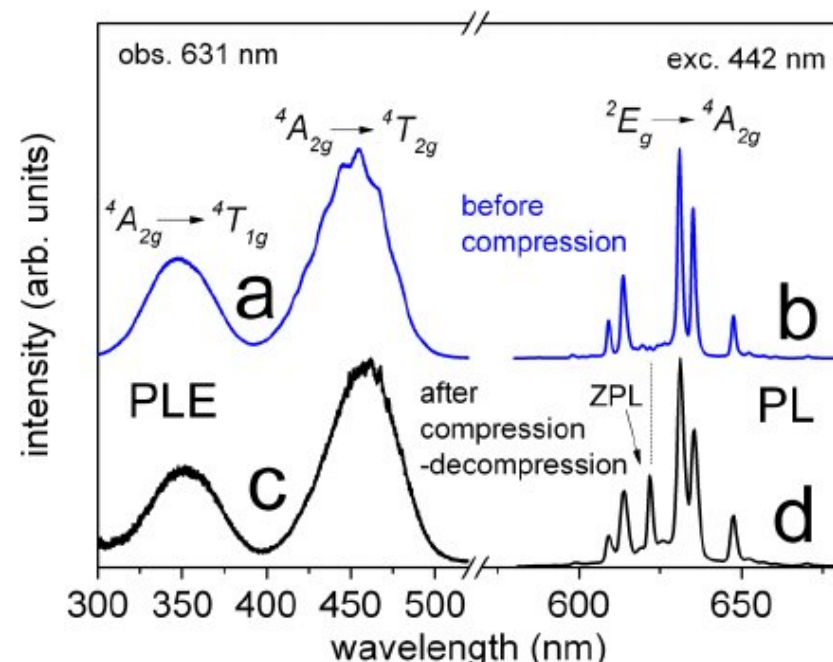
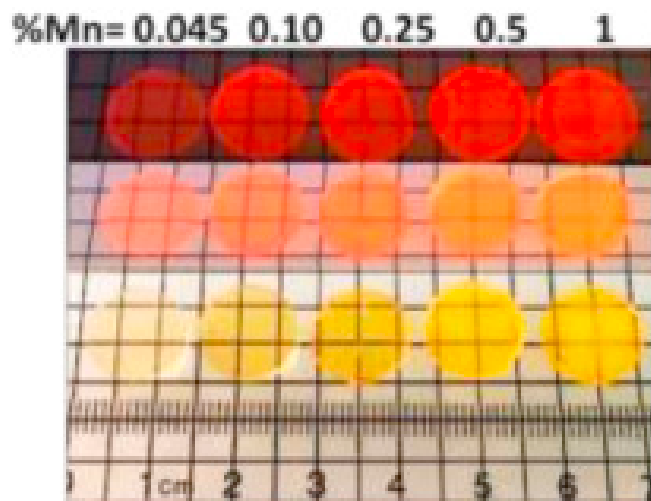
$\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ d-f переходы межконфигурационные



II. EXPERIMENTAL

$\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ were synthesized through two-step chemical co-precipitation method.

- Synthesis of K_2MnF_6 :** Sigma-Aldrich, >99.0% KMnO_4 and KHF_2 (mass ratio of 1:20) were dissolved in aqueous HF (48%) solution. The mixed solution was stirred and cooled for 0.5 h. After slowly dropping H_2O_2 , the yellow powder K_2MnF_6 was precipitated gradually. After fast filtering and washing by acetone, the yellow powder was oven-dried for 50 °C/2 h.
- Synthesis of $\text{K}_2\text{Si}_{0.95}\text{F}_6:\text{Mn}^{4+}_{0.05}$:** SiO_2 (1.6 g) was dissolved in 35 ml HF (48%) aqueous solution in a bath water at 70 °C. Consequently adding 0.2 g K_2MnF_6 powders in SiO_2/HF aqueous solution, the mixed solution was stirred at room temperature or in a water bath with fixed temperature between 0 °C and 60 °C. The yellow powder was produced at the bottom of the container by adding the KF (4.65 g)/HF (15 ml) solution to the brown $\text{SiO}_2/\text{HF}/\text{K}_2\text{MnF}_6$ solution. Accordingly, the color of the mixture solution changed from brown to almost colorless. After pouring out the supernatant and washing thrice with ethanol, the yellow precipitate was oven-dried for 2 h.



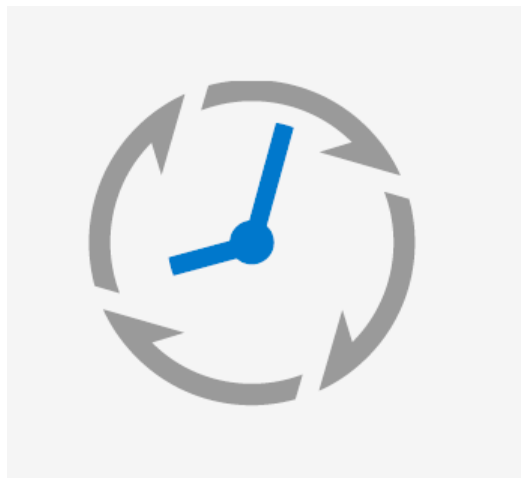


Требования к матрице

*Температурная
стабильность
свечения*



*Химическая
стабильность*



*Термическая
стабильность*



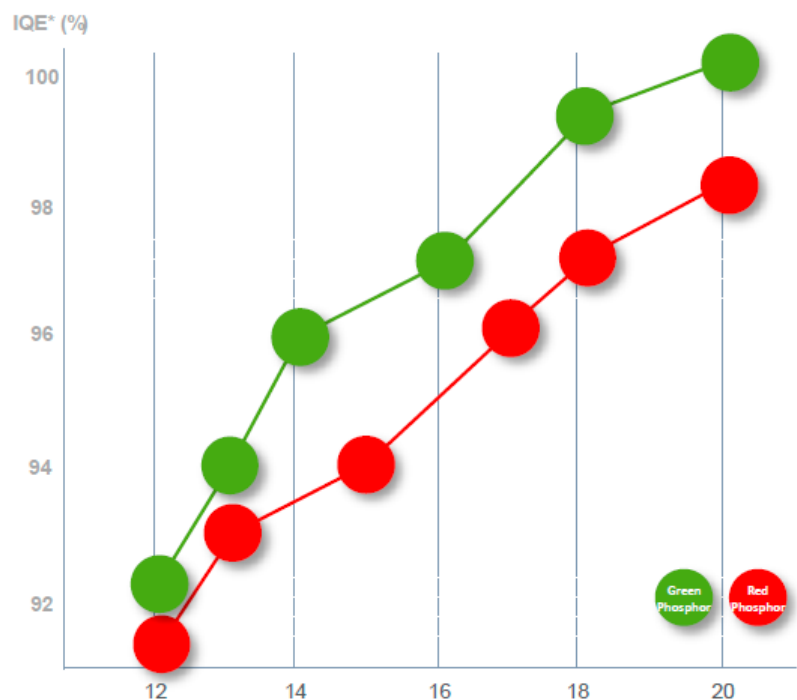
Надежность

Экологичность

Доступность



Увеличение Квантового выхода



Квантовый выход
Quantum Yield

Увеличение размера кристаллитов:

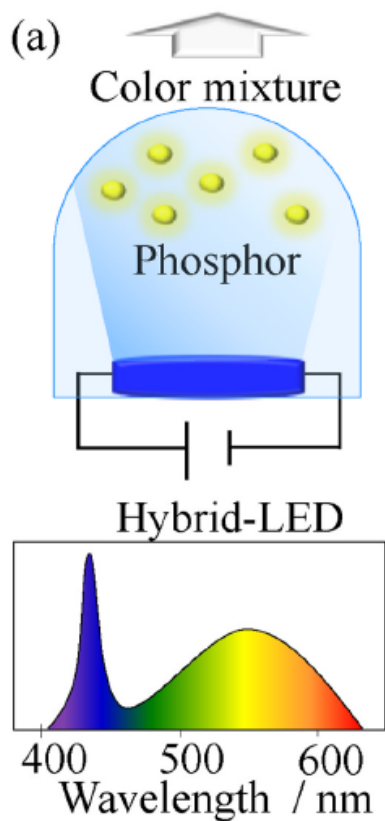
Снижение дефектов

*Снижение эффекта рассеяния
благодаря большему просвету*

*Высокая интенсивность **зеленого**
люминофора и узкая полоса **красного**
люминофоров*



Технологии устройств



Высокая светоотдача источника

Низкий CRI (отсутствие красной компоненты)

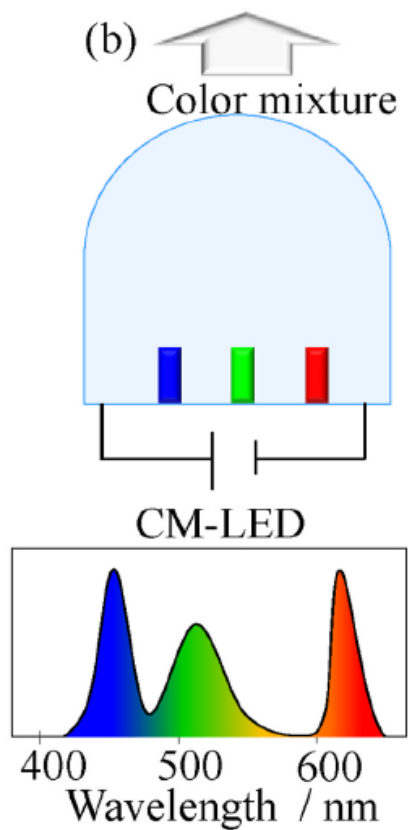
Зависимость цветового излучения от времени использования и рабочего напряжения

Преодолевая сопротивление проводника, электрический ток выполняет работу, в процессе которой в проводнике выделяется тепло.

Повреждение люминофора, температурное тушение
Нарушение герметичности эпоксидного покрытия (трещина)



Технологии устройств



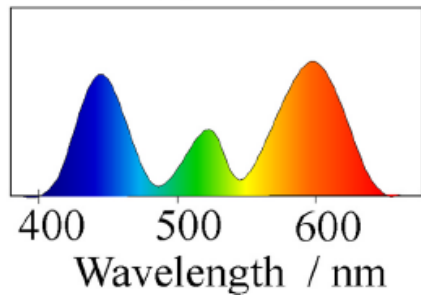
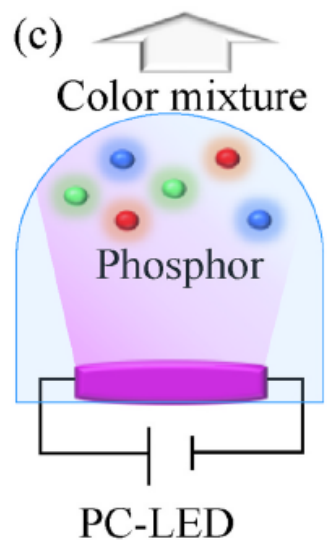
Более высокий CRI

-green-gap issue

Отсутствие светодиодных чипов с зеленым излучением и высокой внешней квантовой эффективностью),
требуется дополнения понижающим преобразователя-люминофора с синего на зеленое излучение



Технологии устройств



Высокий CRI

более низкая световая отдача

Необходимость улучшить хроматическую зависимость со временем использования, потому что человеческий глаз не обнаруживает УФ-излучение

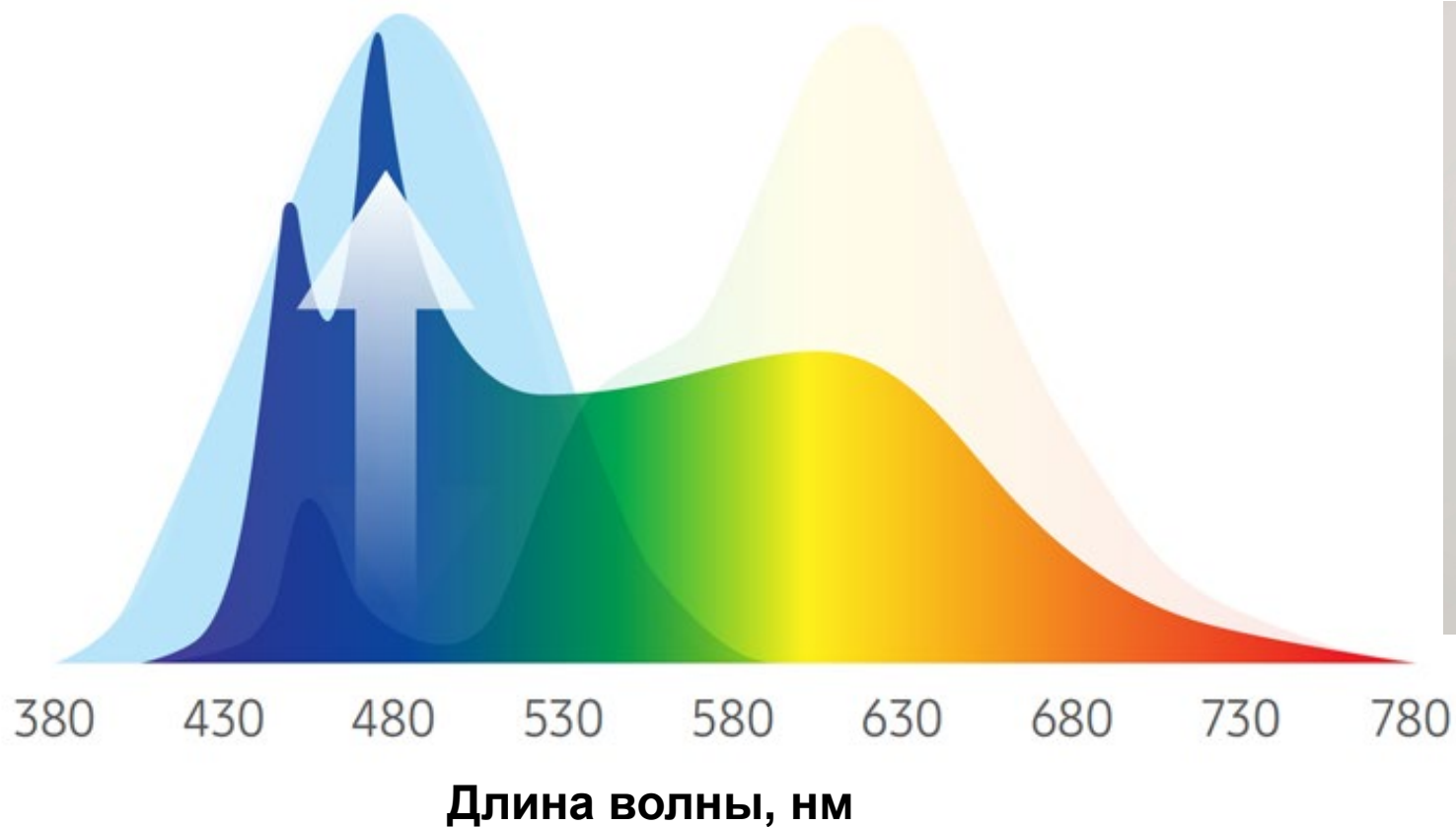
люминофорные покрытия могут отличаться различной термической стабильностью люминесценции или старения

Это приводит к изменению цвета излучения при использовании,
Надежность светодиода ниже.

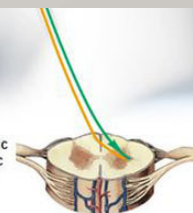


Улучшение качества жизни в помещении

Культура потребления осветительных приборов

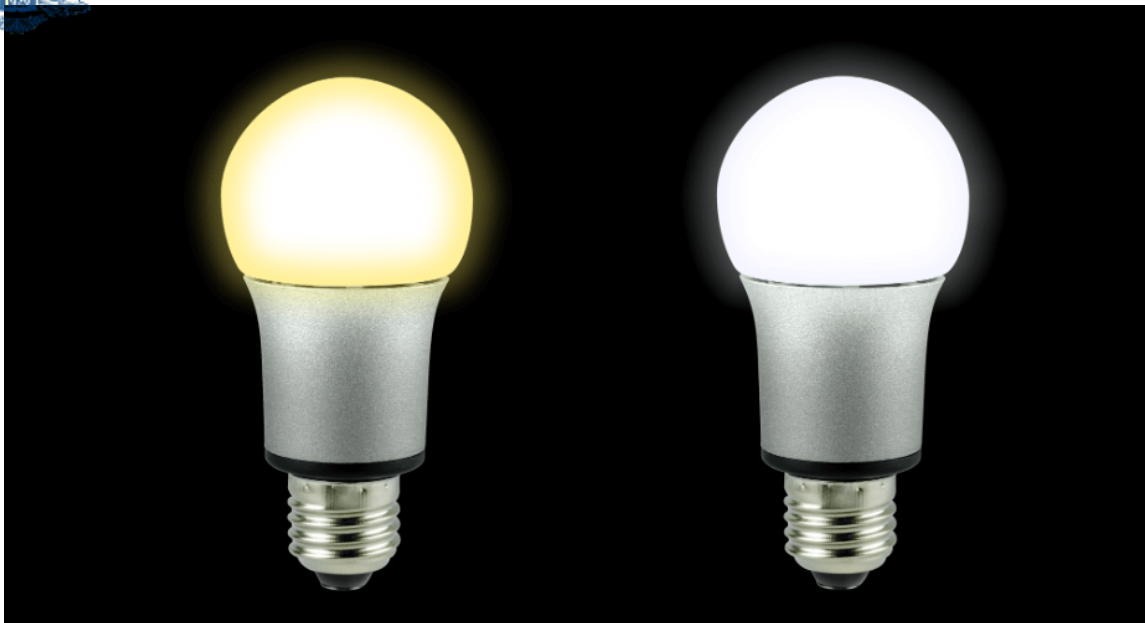


preganglionic
sympathetic
neurons



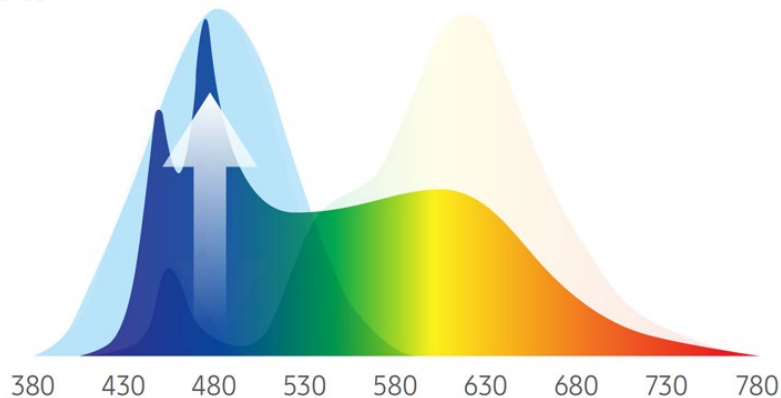


Типы LED ламп



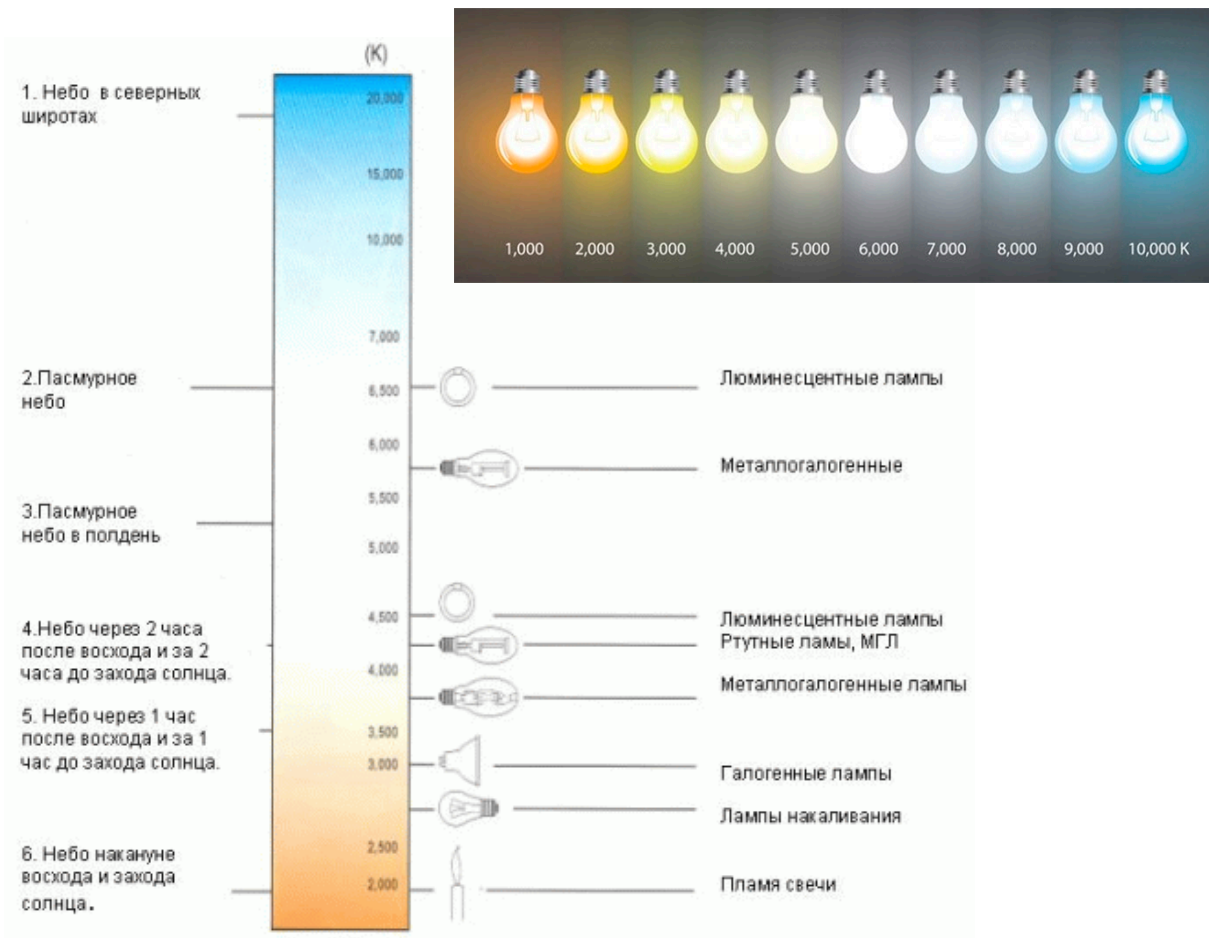
Теплый белый свет
3500 K

Холодный белый свет
6500 K



ССТ – коррелированная цветовая температура

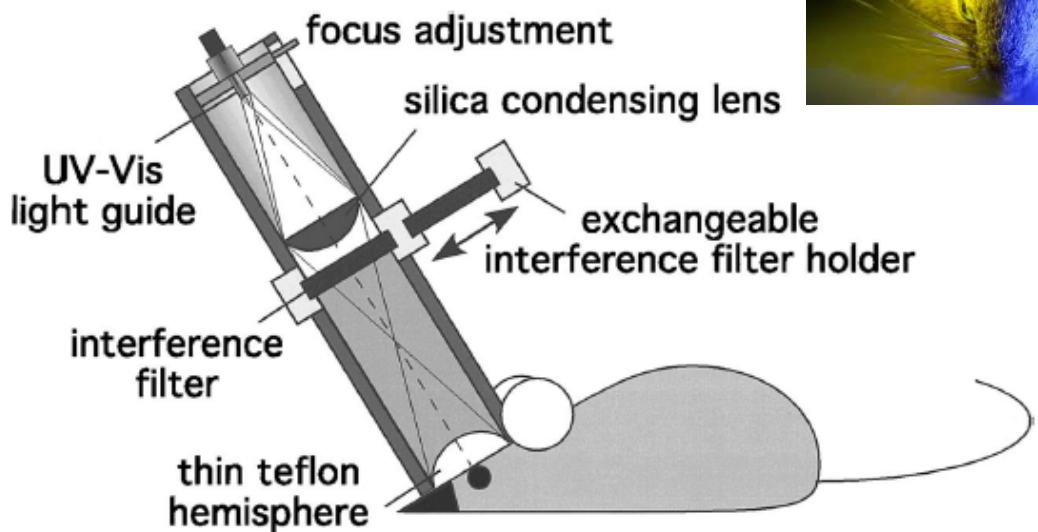
излучение абсолютно черного тела находящегося в раскаленном состоянии.





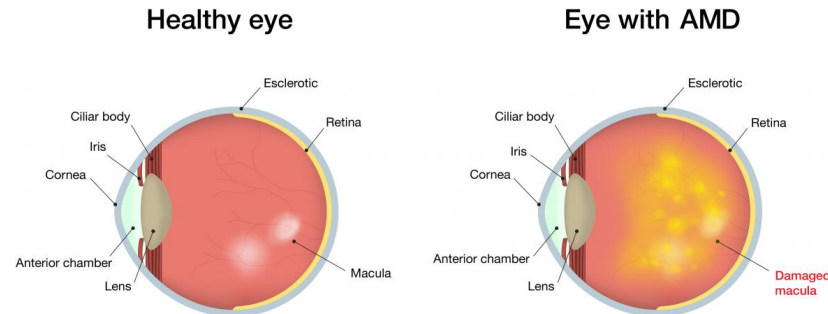
Blue Light Hazard

Липофусциновые гранулы способны при их облучении синим светом вызывать апоптоз клетки пигментного эпителия.

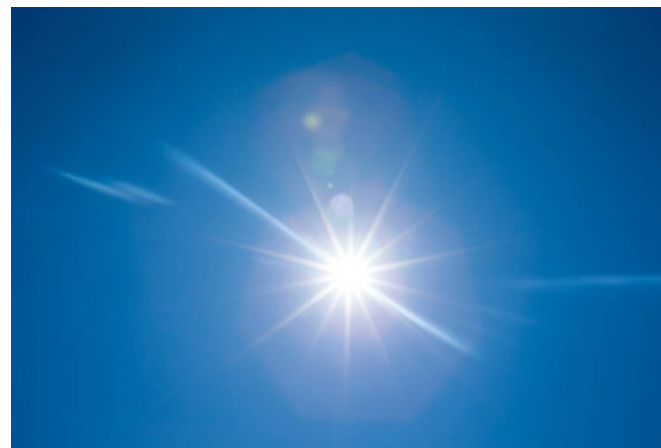


фотохимическое повреждение сетчатки

Окислительный стресс



Время воздействия, необходимое для нанесения ущерба, было эквивалентно тому, чтобы смотреть на тропическое полуденное солнце в течение 15 минут, не моргая.

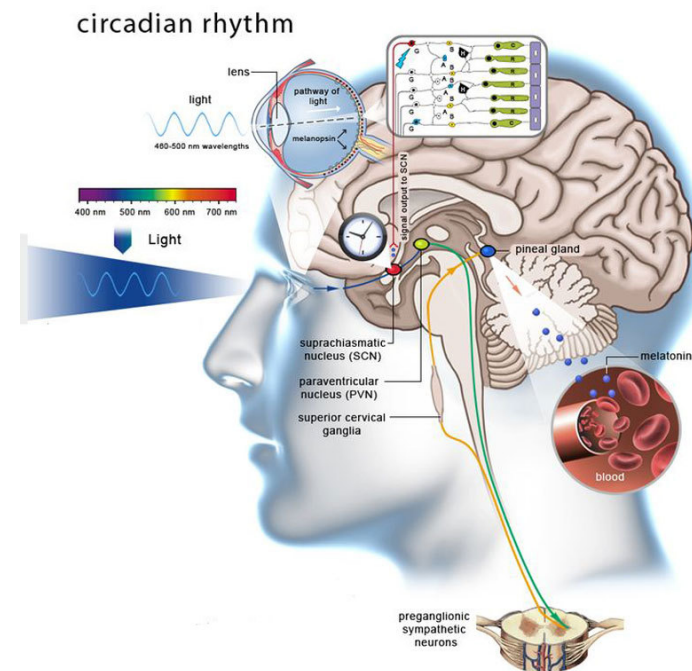




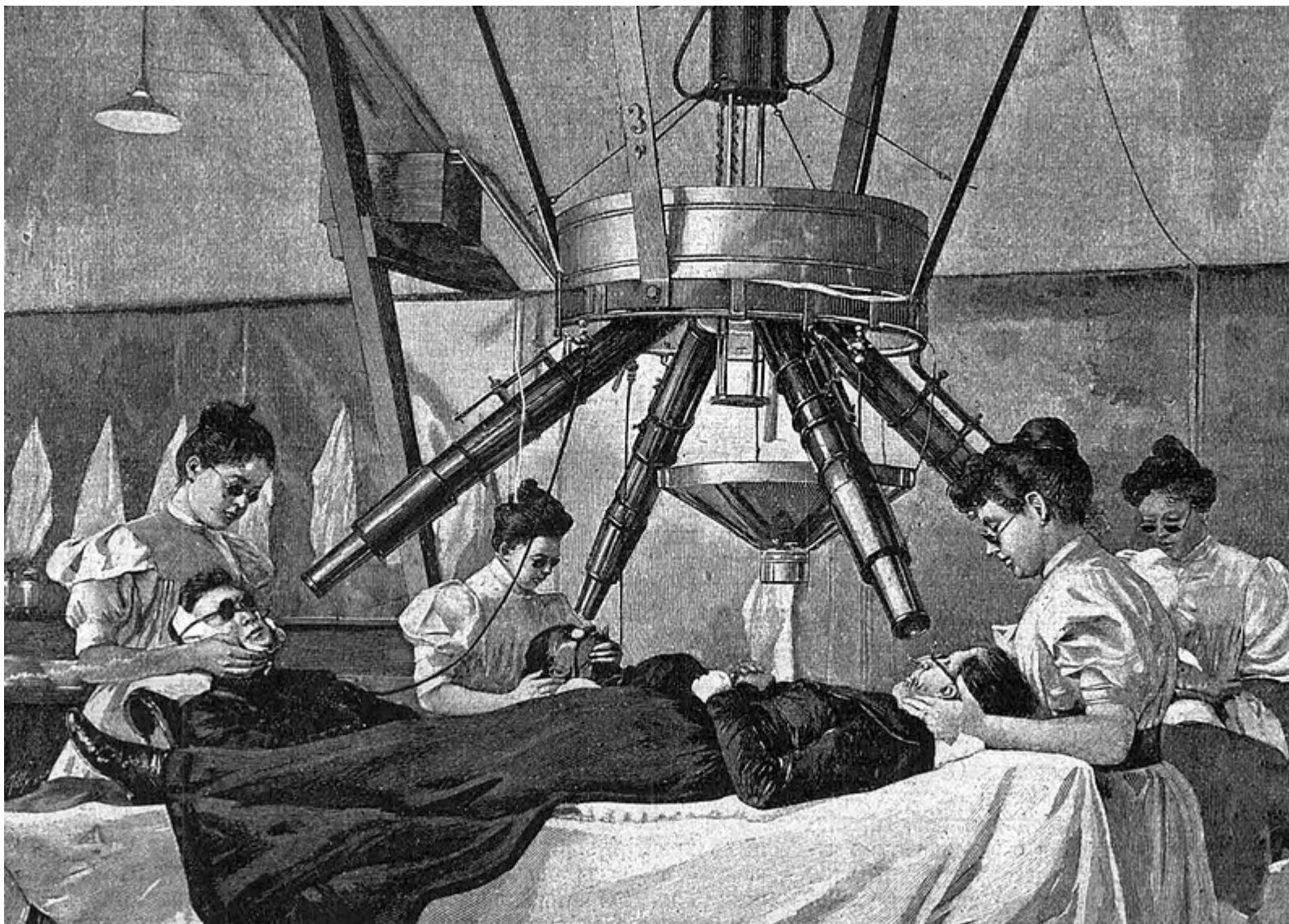
Влияние света на циркадные ритмы

- Биологические часы, регулирующие суточные сложные механизмы, такие как ночной сон и дневная активность — центральное понятие **циркадной фотобиологии**.
- яркий свет может снизить остроту зимней депрессии.
- Яркий свет в ночное время может повысить производительность в некоторых случаях, а также улучшить самочувствие и усилить внимание.

λ_{max} , нм	Испытуемые объекты	Реакция
480	Мышь модели <i>rd/rd</i>	Циркадный фазовый сдвиг
464	Человек	Подавление секреции мелатонина
459		
479	Мышь модели <i>rd/rd</i>	Рефлексы зрачка на свет
483	Человек	Волна электроретинограммы (ЭРГ) колбочковых клеток
483	Крыса	Деполаризация ганглиозных клеток
481	Мышь модели <i>rd/rd cl</i>	Циркадный фазовый сдвиг
482	Обезьяна	Деполаризация ганглиозных клеток



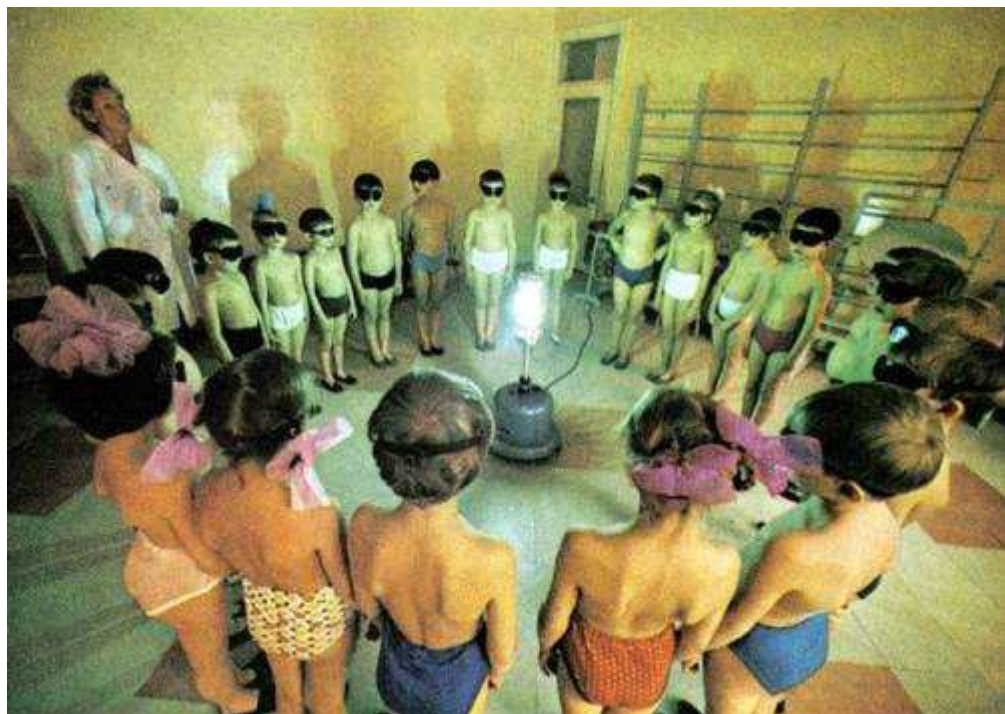
Фототерапия



Лечение электрическим светом в институте проф. Финзена в Копенгагене. 1901 год



Фототерапия





Фототерапия

Сезонное аффективное расстройство Эффект «зимней депрессии»

недостаточный уровень естественной освещенности в осенний и зимний периоды

снижение естественного освещения в
осенне-зимний период → увеличение
мелатонина





Фототерапия

Фототерапевтическое лечение: целенаправленное воздействие светом, максимально точно воспроизводящим спектр естественного солнечного света.





Фототерапия

Преимущество применения мощных искусственных источников света вместо естественного солнечного излучения является то, что при этом больной не подвергается опасному воздействию ультрафиолетовых лучей, которые способствуют старению и иссушиванию кожи, повреждению глаз и повышению вероятности развития рака кожи.

Несезонная депрессия

Синдром позднего засыпания

Желтуха новорождённых





Освещенность

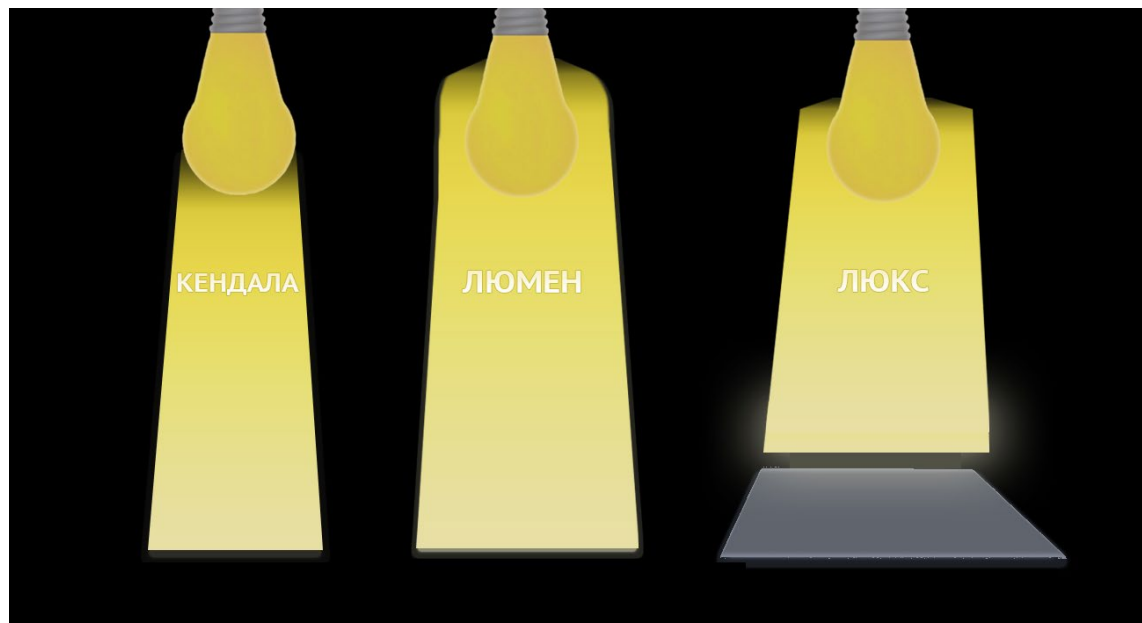
Люкс - единица измерения освещенности в системе единиц СИ.

Люкс равен освещенности поверхности площадью 1 м^2 при световом потоке падающего на нее излучения, равном $1 \text{ лм} : 1 \text{ лк} = 1 \text{ лм/м}^2$.

Световой поток (люмен) — физическая величина, характеризующая количество световой энергии, переносимой излучением через поверхность за единицу времени.

1 Лм равен световому потоку, испускаемому точечным изотропным источником, с силой света, равной одной канделе (Кл), в телесный угол величиной в одинстерадиан: $1 \text{ Лм} = 1 \text{ кд} \times \text{ср}$

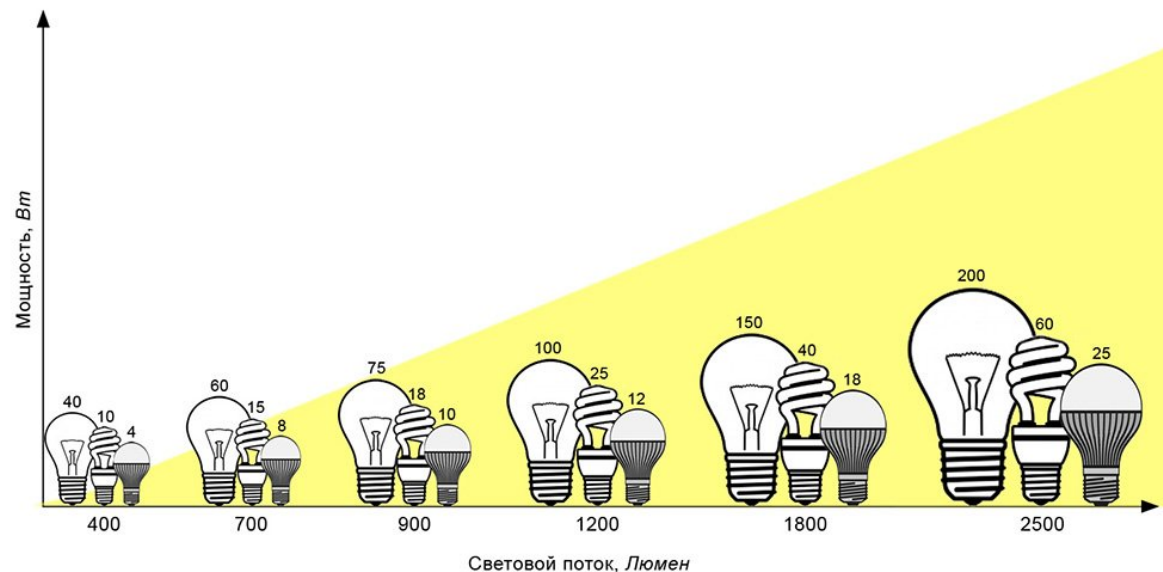
1 Кд - это единица измерения силы света направленного «сфокусированного» источника света





Типовая Освещенность

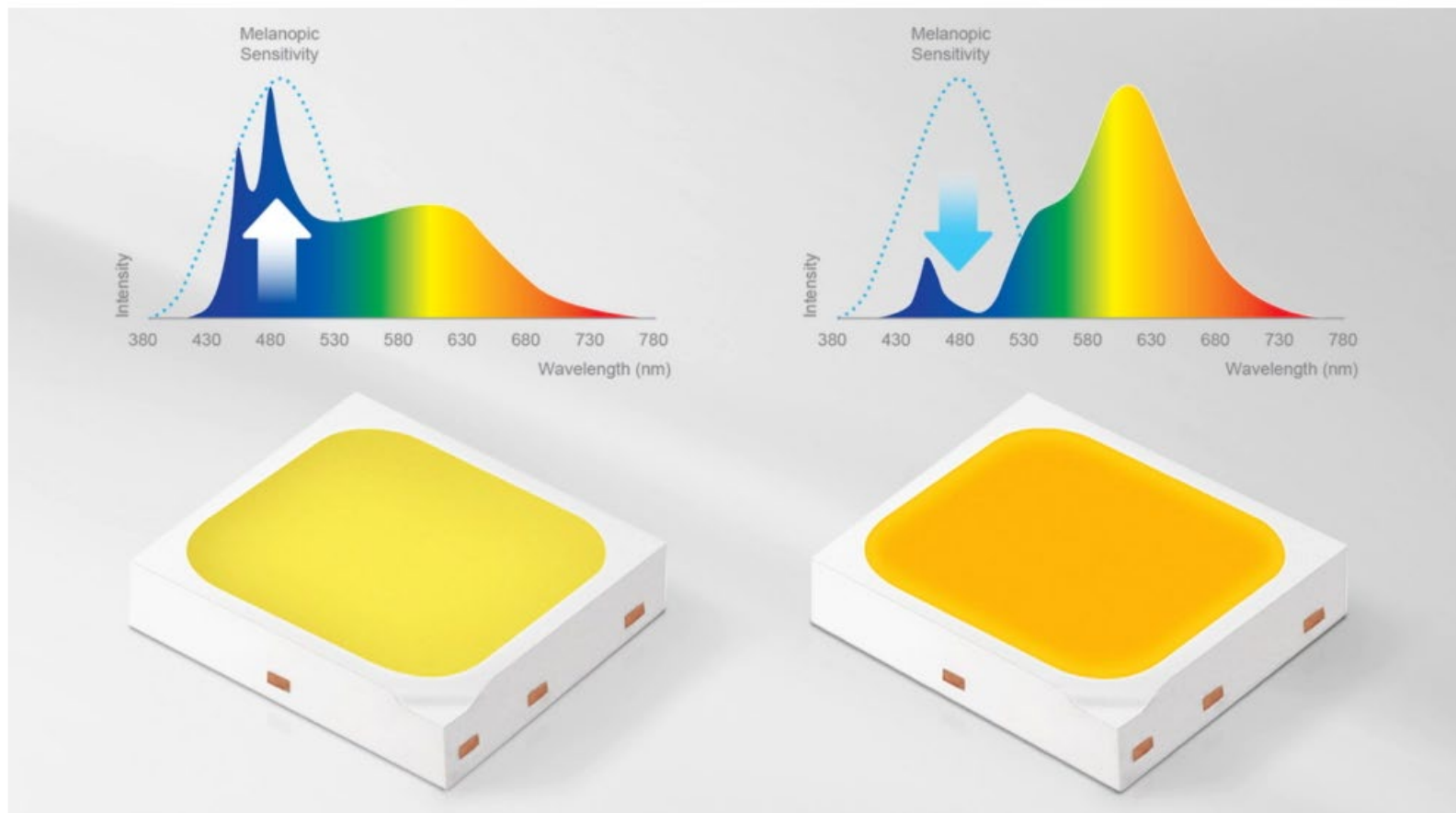
Освещенность, лк	Где
10^{-5}	Свет Сириуса, одной из самых ярких звезд ночного неба.
20	Море на глубине около 50 метров.
50	Ванные комнаты, уборные, санузлы, душевые.
100	Очень пасмурный день.
150	Жилые комнаты, гостиные, спальни.
200	Детские комнаты.
320-500	Рабочий кабинет.
400	Восход или закат в ясный день.
30-130 тыс.	Прямой солнечный свет.



Освещенность при фототерапии, люкс
10 000 люкс — 30 мин.



Улучшение качества жизни в помещении

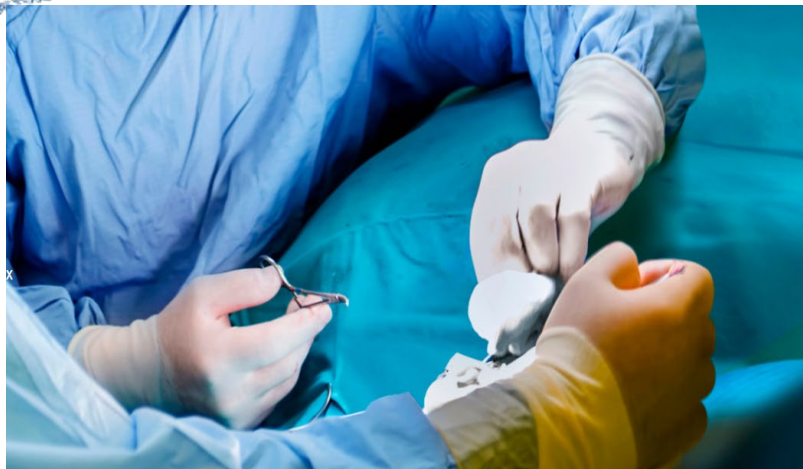


день
Подавление сна

ночь



Назначения *LED* освещения

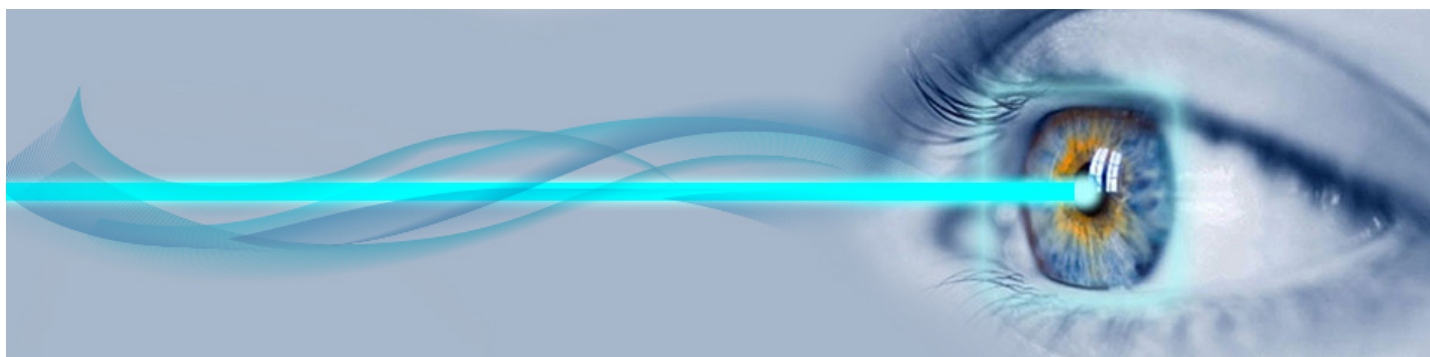




Лечение кератоконуса



0.0003% в России, 2.3% в Индии





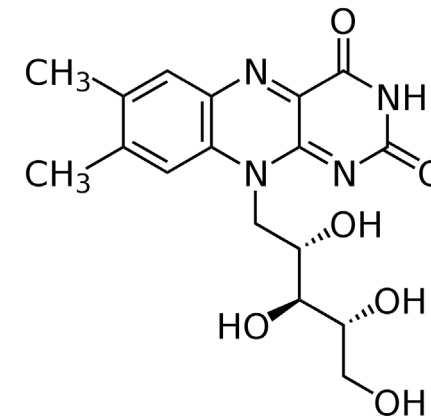
Лечение Кросслинкинг

Метод лечения подразумевает обработку роговичного слоя рибофлавином (витамин B2) в комбинации с УФ(А).

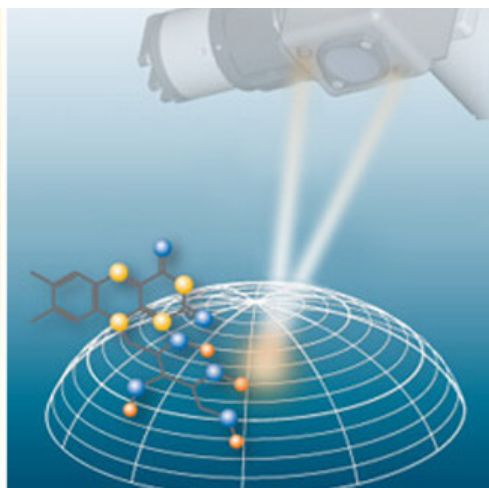
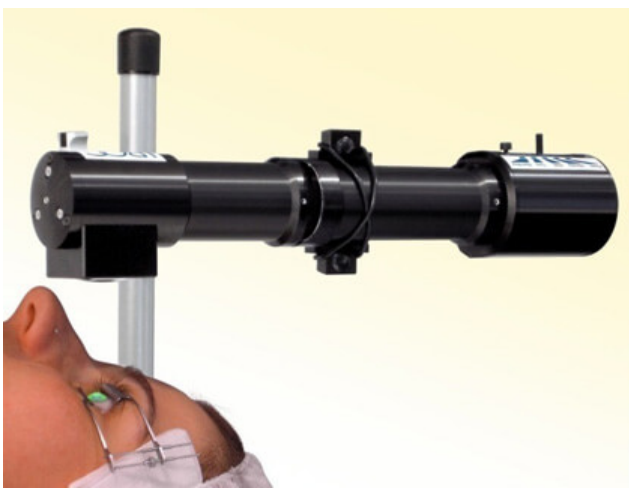
Рибофлавин выступает в качестве фотосенсибилизатора

в процессе фотополимеризации и в сочетании с УФ-А-облучением увеличивается образование внутрифибриллярных и межфибриллярных ковалентных связей коллагена

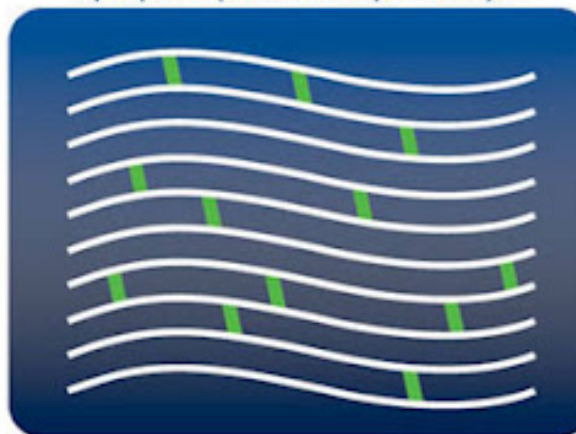
Лечение останавливает прогрессирование болезни путем укрепления роговицы.



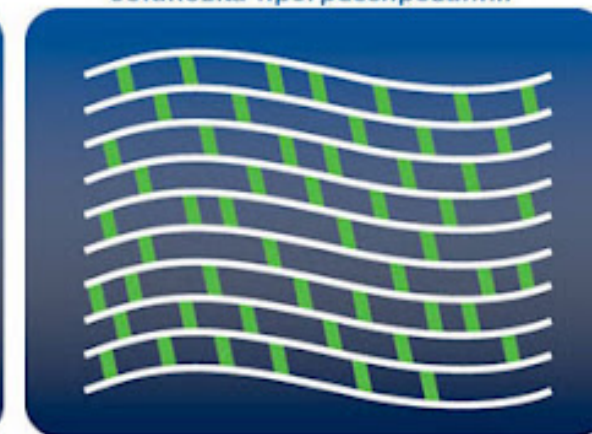
Рибофлавин



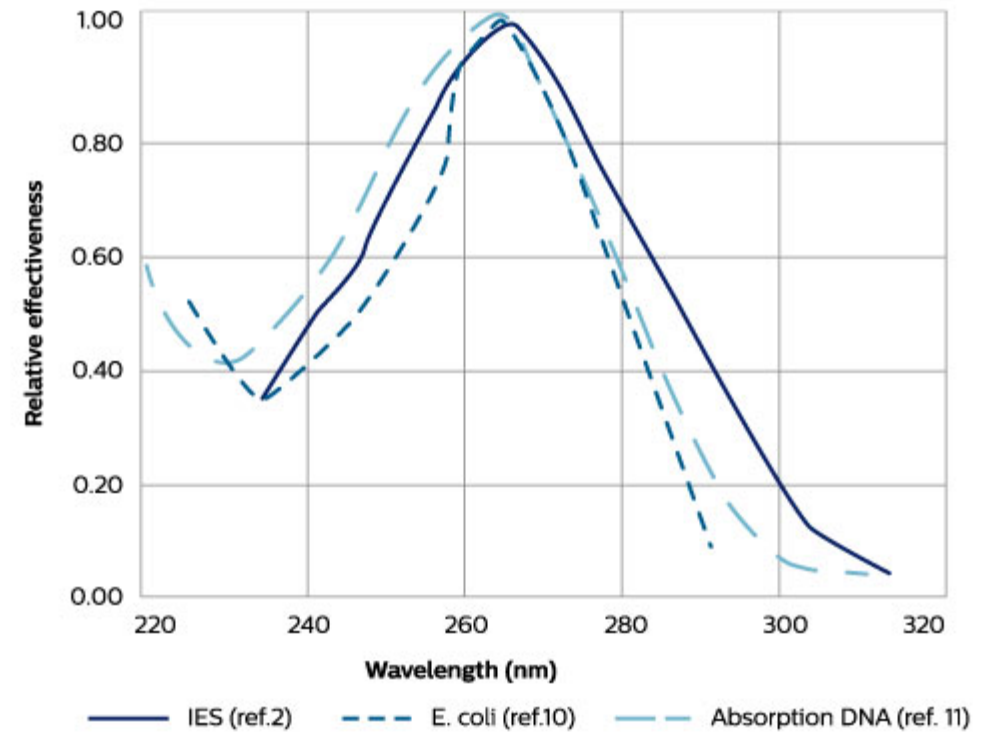
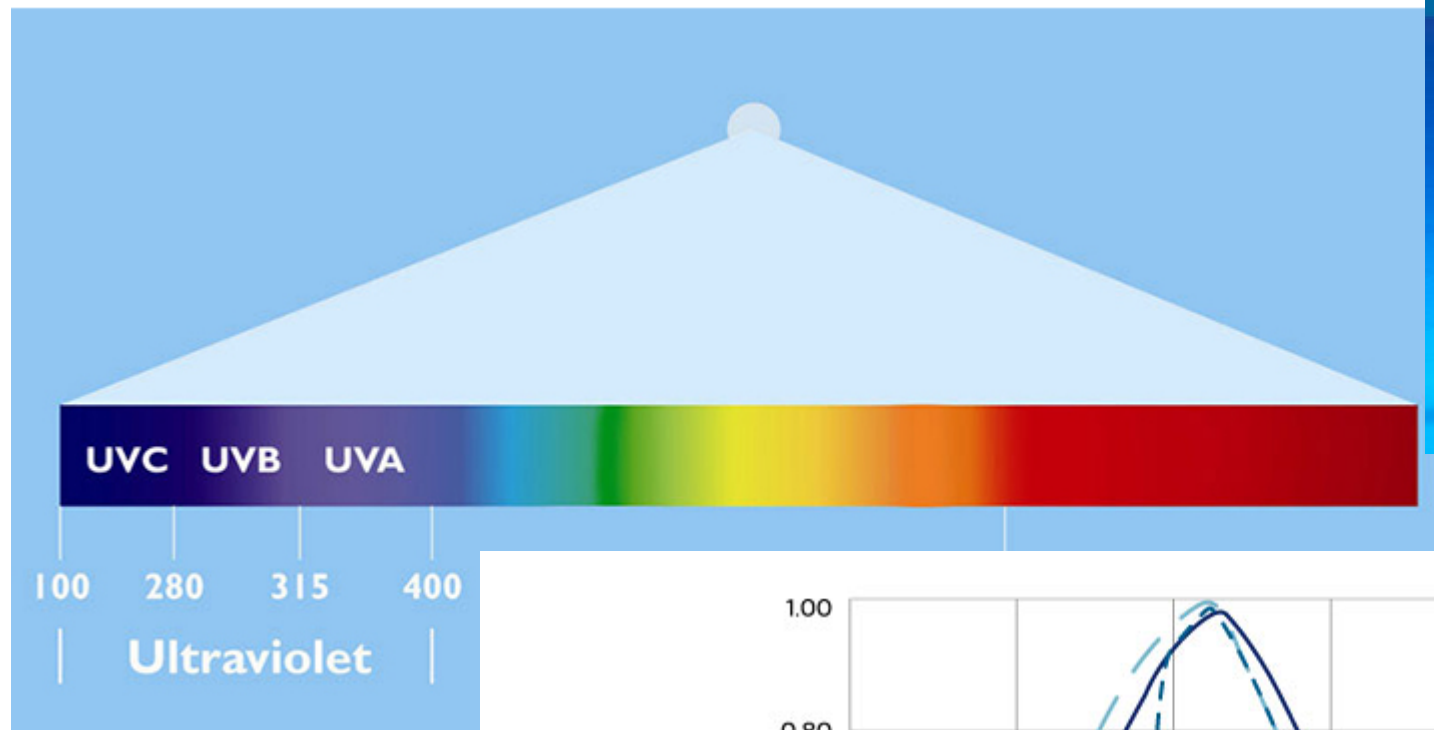
ДО КРОССЛИНКИНГА:
мало связей в коллагене,
прогрессирование кератоконуса



ПОСЛЕ КРОССЛИНКИНГА:
больше связей в коллагене,
остановка прогрессирования



PHILIPS





Перспективы

- разработка **эффективных теплых** светодиодов для ночного освещения;
- синтез высокоэффективных и стабильных люминофоров-преобразователей для улучшения цветопередачи, сохраняя световую отдачу на приемлемых значениях (~ 150 лм/Вт);
- изготовление высокоэффективных, недорогих и стабильных светодиодных чипов с зеленым излучением для преодоления проблемы «зеленого промежутка» и их использования в color-mixed светодиодах;
- синтез экологически чистых люминофоров без металлических центров-активаторов;
- улучшение обработки люминофора (форма частиц, синтез) для повышения яркости и световой отдачи.



Спасибо за внимание!

