

光源与照明

译文集

第 3 卷 第 1 集

全国灯泡工业科技情报站

光源与照明
译文集

第3卷第1集
1986年
3月20日
出版

内 容

光 源

- 对外玻壳涂敷反红外介质膜的
卤钨灯的研究..... 1
- 低压汞放电与钠钙玻璃的
相互作用..... 19
- 电子电路和放电灯..... 31
- 钠汞齐中钠与汞分压强随
温度的变化..... 40
- 金属卤化物灯内藏启动
器的改进..... 46

测 光

- 对与大型光源配套使用的
对称反射器光强分布的预测..... 58
- 论荧光光度字..... 65

照 明

- 由照明引起的被照物体温度上升..... 86
- 在柏林的奥斯兰公司灯泡厂..... 99

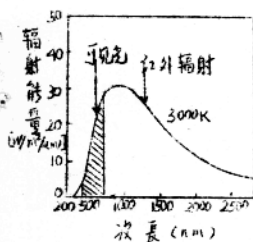
对外玻壳涂敷反红外介质膜的卤钨灯的研究

一、前言

现在, 各行各业都在考虑如何节能节电, 关于白炽灯节电的方法之一是应用透可见反红外的介质膜, 把占灯丝辐射能量 70% 的红外线反射到灯丝上, 以重新加热灯丝, 提高辐射效率 (图 1)。

1974 年美国麻省理工学院提出采用 $\text{TiO}_2 - \text{Ag} - \text{TiO}_2$ 金属介质复合膜。经过种种的试验、理论分析和实际应用之后, 发现这种红外反射膜耐热性能差, 对灯丝在泡壳中的位置要求太严格, 实际上做这种灯泡是非常困难。

最近, 我们发明了一种高效率卤钨灯, 这种灯的圆柱形石英泡壳外表面上涂敷了光学性能和耐热性能都很好的 $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ 反红外多层介质膜。本文将报道采用金属醇盐溶液形成 $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ 多层介质膜的浸沾焙烧法, 和涂有这种红外反射膜卤钨灯的各种特性。



过去的白炽灯

可见辐射占总辐射能量的 10% 左右, 70% 以上的红外辐射能量作为红外辐射浪费掉了。

↓ 红外辐射的反射作用

涂红外反射膜白炽灯

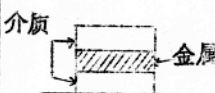
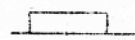
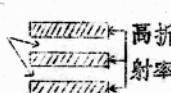
图 1、白炽灯采用红外反射膜的说明

二、红外反射膜的结构和形成方法:

(一) 红外反射膜的结构和形成方法:

按红外反射膜的结构可分为金属介质复合膜、导电膜和多层介质膜,表1列举了它们的特性和存在的问题。根据这些特性,从耐热性和光学性能来考虑,我们应采用高折射率和低折射率交替涂敷的多层介质膜。从卤钨灯表面温度为 500°C 以上和要求折射率相差大的方面考虑,应该使用耐高温的 TiO_2 和 SiO_2 介质膜。

表1、红外反射膜的组成

种类	金属介质复合膜	导电膜	多层介质膜
构造			
组成	$\text{TiO}_2 - \text{Ag} - \text{TiO}_2$ $\text{ZnS} - \text{Ag} - \text{ZnS}$	$\text{m}_2\text{O}_3 : \text{F}$ $\text{m}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$ $\text{SnO}_2 : \text{Sb}$	$\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ 多层膜 $\text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$ 多层膜
光学性能	⊙	△	○
耐热性	×	○	⊙
所需层数	○	⊙	×

（二）、红外反射膜的形成方法

红外反射膜的形成方法有化学汽相沉积法（CVD法）、溅散法、真空蒸发法和有机金属溶液浸沾焙烧法等。这些方法的特点汇集于表2之中。

表2、红外反射膜的形成方法

形成方法	化学汽相沉积法	溅散法	真空蒸发法	有机金属溶液浸沾焙烧法
控制膜厚的难易程度	△	△	○	◎
成模时间	○	○	○	◎
成本	○	×	×	◎
工艺过程的繁简	○	×	×	◎
成膜的结晶性	○	◎	◎	○
备注		· 分批加工	· 批量加工 · 只能用电子束加工才能蒸发TiO ₂ 膜	· 需要处理溶液

上述这些方法中，有机金属溶液浸沾焙烧法使用的是金属醇盐等有机金属化合物溶液。自1962年由施罗德（H. Schroeder）发明之后，还有许多有机金属化合物溶液，如表3所列举的那些都能够形成透明金属氧化物膜。这种方法除具有表2所罗列的性能外，还有以下几个特点：

- （1）在比一般溶融法还低的温度下，就能够形成化合物；
- （2）任意改变化学成分，都能保持高纯（PPm级）的膜层；

(3)几乎能够形成所有的金属氧化层膜;

从上述特性中可知,有机金属溶液浸沾焙烧法是最好的红外反射膜的成形方法。对管形卤钨灯泡壳来说,这种方法容易控制膜厚,操作简便,成膜时间短。

表3. 由有机金属化合物溶液形成的金属
氧化物薄膜

金属氧化物	原 材 料	折射率	结晶构造	备 注
TiO_2	醇 盐	2.15	锐钛矿	
TiO_2	"	2.40	金红石	
ZrO_2	"	1.85	——	
Al_2O_3	"	1.70	——	
CeO_2	"	1.95	——	
In_2O_3	"	——	水晶体	
SnO_2	"	——	水晶体	
Ta_2O_5	"	1.95	水晶体	
Y_2O_3	"	1.80	——	
HfO_2	$HfOCl_2 \cdot 8H_2O$	(2.04)	水晶体	6)
La_2O_3	$La(NO_3)_3$	(1.78)	——	6)
Na_2O_3	$Na(NO_3)_3$	(不定)	——	6)
PbO	$Pb(CH_3COO)_2$	(不定)	玻璃状体	6)
Sb_2O_3	$SbCl_3$	——	——	
ThO_2	$ThCl_4, Th(NO_3)_4$	(1.92)	水晶体	5)

SiO_2	醇 盐	1.46	玻璃状体
BaTiO_3	"	2.10	水 晶 体
(Pb, La) $(\text{ZrTi})\text{O}_3$	"	1.85	——

注: (1)其他还有 ZnO , BaLa_2O_7 , HfTiO_4 , GeO_2 , ScO_2 , 等等。

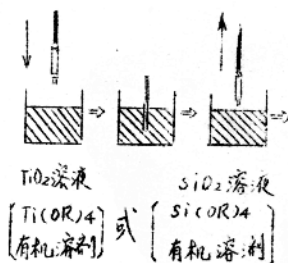
(2)括弧内数值表示文献资料中登出的数值, 其他都是测试数值 (波长在 1 微米左右)。

三、采用有机溶液浸沾焙烧法 (以下简称 D I P 法) 形成红外反射膜:

(一)、D I P 法形成薄膜的原理:

按照 D I P 法, 利用金属醇盐形成薄膜的基本过程如图 2 所示。

灯管的玻壳在浸入有机金属醇盐的涂敷溶液后, 以一定的速度提升上来, 泡壳外表面即形成一层膜。经高温焙烧, 这层膜就变成牢固的金属氧化物膜。



金属醇盐是一种有机化合物, 基本的化学

图 2.

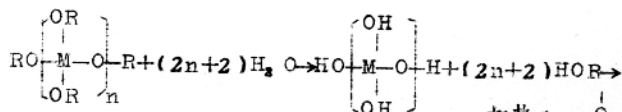
表示式为 $\text{M}(\text{OR})_X$ 。式中, M 表示金属; R 表示一价的烃基, 例如 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$; X 表示金属的化合价。在这种有机化合物中不但有单质, 而且还存在不同聚合程度的聚合物。

浸沾过的泡壳从溶液中提升上来时, 金属醇盐的反应非常复杂,

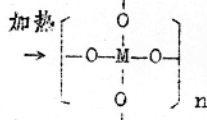
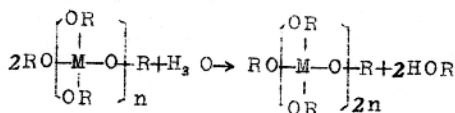
其大体过程如图3所示。

① 反应机理

加水分解



聚合



○ 接触面

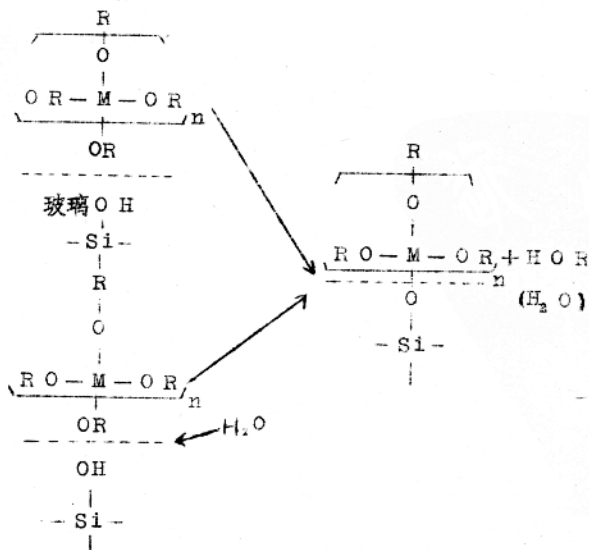


图3、用DIP法形成薄膜的机理

从溶液中提升上来的玻壳上附着的金属醇盐，和空气中的水份 H_2O 进行聚合反应和水解反应。当提升结束时，泡壳外表面形成“ $-OH$ ”官能团的薄膜和 ROH 醇，经高温焙烧后， ROH 醇和“ $-OH$ ”官能团蒸发，变成牢固的金属氧化物膜。在膜层和玻璃的接触面上，如图3下图所示，玻璃表面的“ $-OH$ ”官能团和金属醇盐中的“ $-OR$ ”官能团，通过空气中的 H_2O 结合起来，提高了膜层的附着强度。

膜层的厚度，由有机金属溶液的浓度和粘度、泡壳提升速度，以及操作时的环境条件和焙烧情况而决定。如果操作时间的环境条件、焙烧情况，有机金属溶液的粘度和浓度不变，膜层的厚度 d 和泡壳提升的速度 v 有下列关系：

$$d \propto v^{2/3}$$

如果精确地控制泡壳提升的速度，能够比较容易地把膜层的厚度控制在以 $100 \text{ \AA}$ 为单位度量的范围之内。

(二)、按照 DIP 法形成红外反射膜所产生的问题

关于按照 DIP 法制成金属氧化物膜层，已经有过不少报告，已经是比较容易的事情了。可是，要把由多层介质膜构成的红外反射层涂敷在卤钨灯泡壳的外表面，还存在以下许多问题：

- (1) 多层介质膜容易产生龟裂和剥落；
- (2) 折射率太小；
- (3) 会降低可见波段的透过率；
- (4) 膜层的均匀性不好，膜层表面的平整度较差；
- (5) 由于膜层的畸变而引起龟裂和剥落；
- (6) 因灯泡点灭时的热冲击发生膜层的龟裂和剥落；
- (7) 有机金属溶液的稳定性。

为了解决这些问题，必须研究涂层的溶液，使涂层溶液能实现

- (1) 在波长 1.0μ 附近时， TiO_2 的折射率为 2.1 以上。
- (2) 能涂敷 10 层以上的多层膜。

这样形成的红外反射膜，就能够应用在卤钨灯上。涂层溶液影响膜层光学性能的因素示于图 4。此外，焙烧情况及提升泡壳的环境条件对光学性能也有影响，下面将讨论这些因素变化对溶液提出的要求。

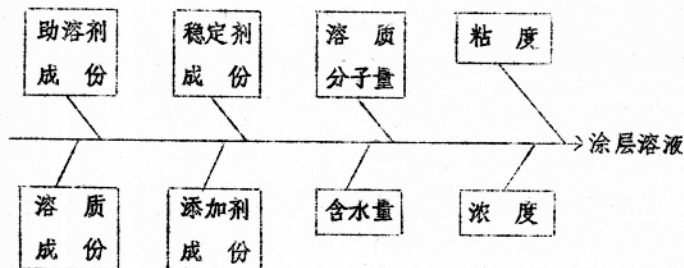


图 4、涂层溶液影响膜层特性的因素

(三)、用 DIP 法形成膜层的光学特性：

1、 TiO_2 膜

用 DIP 法形成 TiO_2 膜时，主要的问题是上述(2)、(3)、(4)、(7)，四点。

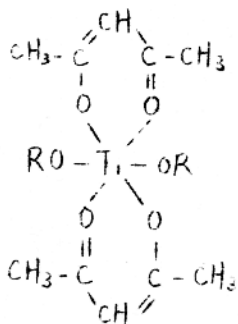
钛醇盐一般用 $Ti(OR)_4$ 分子式表示，式中 R 为一价的烷基，主要的有机化合物是 $Ti(OisoC_2H_5)_4$ ，和 $Ti(O-nC_4H_9)_4$ 两种。这种钛醇盐加水分解的速度非常快，很容易生成粗糙的 TiO_2 膜。此外，这些溶液还能吸收大气中的水份，使溶液油、粘度增高，使稳定性变差而难以操作。为了克服这些缺点，

在有机金属溶液中加入戊间二酮，使之产生螯合作用，能够提高溶液的耐湿性。但是这样TiO₂成膜性能差。

钛醇盐的聚合物，成膜性能好，但是耐湿稳定性，以及膜层的强度和附着力都差。如把这种聚合物经过螯合，虽然膜层强度和附着力仍不理想，可是耐湿稳定性增强了。

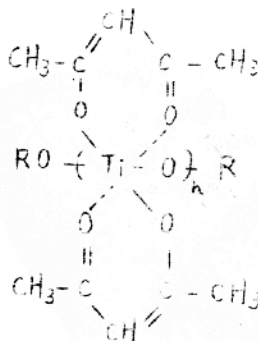
考虑到以上各点进行多次试验发现（图5），经过螯合作用后单体和聚合体的混合物溶液较好，它的折射率、成膜性能、耐湿稳定性、膜层强度和附着力等都能达到要求。最好的溶液中，聚合物的重量比为95—50%。从图5下图可知，由于是单体和聚合体混合的溶液，单体占据着成膜后聚合物分子之间的间隙，因此TiO₂膜变得致密，膜层强度和附着力也提高了。

单 体



稳定性 良好
成膜性 不好
膜层强度 一般
和附着力

聚 合 体



良 好
良 好
不 好

折射率

低

中 等

混 合

稳定性 良 好

成膜性 良 好

膜层强度 良 好

和附着力 良 好

折射率 高

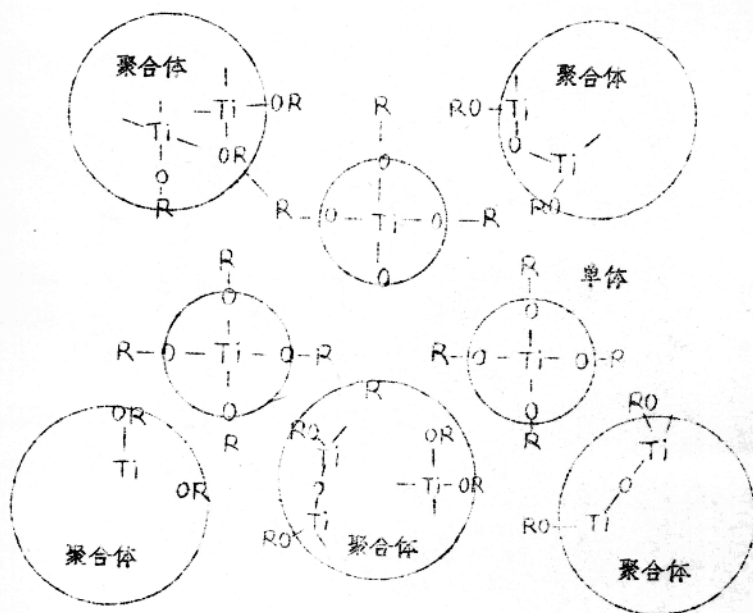


图 5. TiO_2 膜形成机理

红外反射膜

的特性，取决于 TiO_2 和 SiO_2 的折射率。图 6 表示焙烧温度与 TiO_2 膜层折射率关系的 X 射线衍射图。当焙烧温度在 600°C 以上时， TiO_2 膜的折射率达 2.1 以上。随

焙烧温度增加，折射率变化不大，

这种折射率是红外反射膜所要求的。从图 6 的 X 射线衍射图可知，焙烧温度在 600°C 以下时， TiO_2 膜的结晶状态几乎是完全的玻璃态。在 600°C 以上时，可见到部份呈锐钛矿结晶状态。达到 900°C 以上，折射率增加，这是因为 TiO_2 膜中锐钛矿结晶状态增多。当焙烧温度上升到 1000°C 以上时，锐钛矿结晶状态急剧变化，失去透明，使光透过率下降。但在达到 1000°C 以上高温时，就又能见到常见的金红石结晶状态。

用化学分析电子摄谱仪测试 (ESCA)，当焙烧温度为 400°C 以上时，看不到残留的炭灰。上述结晶状态的转变点，随溶液中溶剂、添加剂、稳定剂和焙烧条件等不同而不同。根据热量分析，在 $270\sim 300^\circ\text{C}$ 和 $550\sim 600^\circ\text{C}$ 出现吸

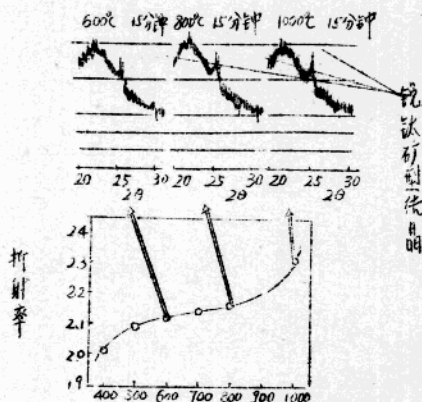


图 6. TiO_2 膜层的性能与焙烧温度的关系

热峰值。可以知道, 300°C 左右 OH 蒸发, 600°C 左右开始出现锐钛矿型结晶。 TiO_2 膜的折射率和透光率随溶液成分而不同, 可以得到波长在 1μ 附近时的最大折射率约等于 2.45 。

图 7 表示用

电子束加工法形
成的 TiO_2 膜

(其结晶状态是
锐钛矿型) 和由

DIP 法形成的
 TiO_2 膜的不同

折射率。从两种
方法中可以看到,

折射率变化的趋
势是一致的。采

用 DIP 法形成
的 TiO_2 膜层,

折射率稍小一些。

虽然采用 DIP
法比用电子束加

工法形成红外反

射膜的膜层数要
多, 但是用 DIP 法形成的 TiO_2 膜里混有玻璃状和锐钛矿型结
晶, 所以折射率就小了。

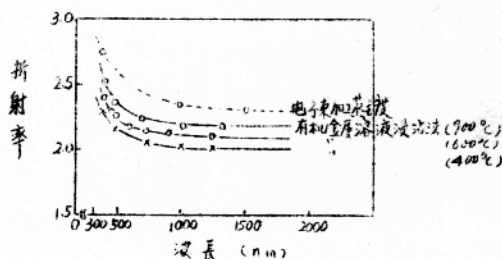


图 7. 由电子束加工法和 DIP 法得到的
 TiO_2 膜折射率不同

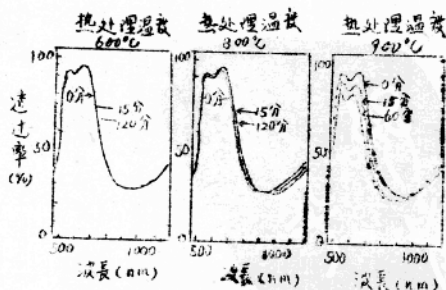


图 8. 经高温处理后透光率的变化

图 8 表示膜层经过高温处理后透光率的变化。用一块石英片, 在它的两面分别制成三层 TiO_2 - SiO_2 - TiO_2 膜, 再把有膜
~ 12 ~

层的石英片放入电加热炉中通氧气高温处理，然后取出石英片测量透光率。如图8所示，在红外波长范围，透光率几乎没有变化；600℃~800℃时，可见波长的透光率保持不变；900℃时，随着加热时间增加，透光率慢慢下降。如上所述，因为TiO₂膜里产生了锐钛矿型结晶，所以透光率下降，由于加热方式的不同，透光率变化的快慢程度也不一样。实际上在卤钨灯点灯时，灯壳上多层介质膜的温度可达到1000℃左右，但长期点灯过程中，没有看到透光率下降。

2. SiO₂膜

采用DIP法制成SiO₂膜时，跟TiO₂膜一样，折射率和可见透光率都很好。随着膜层的增加，出现了如上所述(1)、(4)、(5)、(6)、(7)点的问题。最初，在卤钨灯外壳上不能形成多层膜。当涂到2~3层时，膜上出现龟裂和剥落现象。我们改变了溶液的组成成分。能够涂到10层膜以上。图9表示焙烧温度改变时，SiO₂膜的折射率和相对膜厚的变化。从图中可以看到，SiO₂膜的折射率，随温度几乎不变；而相对膜厚，在温度升高时则逐渐减少。

3. 红外反射膜的特性

图10表示实用TiO₂-SiO₂多

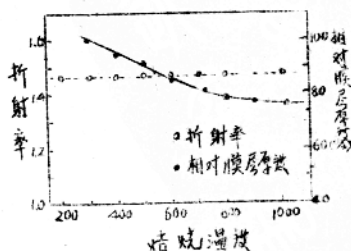


图9、随焙烧温度的不同SiO₂膜特性的变化

层介质膜的透光特性。

可以看到，理论值和实际值基本相符合，是能够用在卤钨灯上的。此外，多层介质膜性能稳定，在环境温度 60°C ，相对湿度 93% 的条件下，即使放置 200 小时，膜层性能仍保持不变。

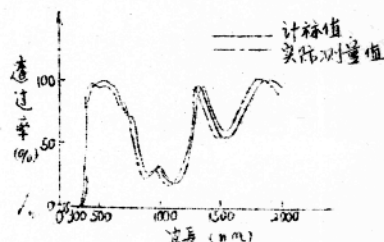


图 10、采用 DIP 法制成的红外反射膜的透光率

四、卤钨灯上涂敷的红外反射介质膜

(一)、卤钨灯泡壳

外表面涂敷的红外反射膜的结构 (图 11) 如上所述，是由 TiO_2 — SiO_2 多层介质膜组成的。这层膜能透过灯丝白炽体辐射出来的可见光，而把灯丝辐射的红外线反射到灯丝上重新加热白炽体，提高卤钨灯的发光效率。

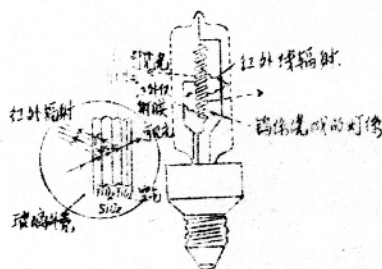


图 11、卤钨灯红外反射膜的构造和原理

(二)、红外反射膜的最佳设计

红外反射膜的设计、卤钨灯的构造、灯丝的尺寸和设置位置等都可以用计算机进行最佳的设计。

卤钨灯泡壳上涂敷红外反射膜后，从灯丝上辐射 λ 波长的红外线，经红外反射膜又反射回到灯丝上。其中一部份被灯丝吸收，其余的部份则被灯丝反射掉。被灯丝吸收的红外线能量 P_r 等于：

$$P_r = \int \frac{R_f \times R(\lambda) \times P_o(\lambda)}{1 - (1 - \epsilon) \times R(\lambda) \times R_f} d\lambda$$

式中： $P_o(\lambda)$ 从灯丝上辐射的能量

$R(\lambda)$ 红外反射膜的反射率

ϵ 灯丝的辐射率

R_f 形状系数

其中 R_f 是由灯丝形状、泡壳形状和两者相对位置所决定的常数，表示从灯丝上辐射的红外线，按几何学计算应该再返回到灯丝上的比例系数。

如果知道用于灯丝再加热能量 P_r ，那末卤钨灯涂敷红外反射层后，反光效率的增长率 E_u 等于：

$$E_u = \frac{\int_{\text{可见}} V(\lambda) \times T(\lambda) P_o(\lambda) d\lambda}{\int_{\text{红外}} (P_o(\lambda) - P_r(\lambda)) d\lambda + P_l} \times \frac{\int_{\text{红外}} P_o(\lambda) d\lambda + P_l}{\int_{\text{可见}} V(\lambda) \times P_o(\lambda) d\lambda}$$

式中：

$V(\lambda)$ 视觉灵敏度

P_l 由于对流和热传导引起的损失能量

$T(\lambda)$ 红外反射膜的透过率

发光效率的增长率 E_u 取决于 P_r ，而 P_r 值随 R_f 和 $R(\lambda)$ 而定， R_f 和 $R(\lambda)$ 是两个最重要的参数。因此，红外反射膜的反射率 $R(\lambda)$ ，可用图12中的表达式表示。