

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

59029

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 57 b, 1/92

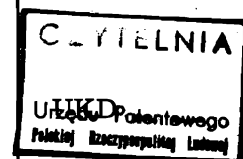
Zgłoszono: 13.VII.1965 (P 109 991)

Pierwszeństwo: 16.VII.1964 Holandia

MKP G 03 c

1/92

Opublikowano: 31.I.1970



Właściciel patentu: N. V. Philips, Gloeilampenfabrieken, Eindhoven (Holandia)

Luminofor, zwłaszcza do ekranów luminescencyjnych

1

Przedmiotem wynalazku jest luminofor zwłaszcza do ekranów luminescencyjnych lub źródeł promieniowania.

Ma on zastosowania do lamp elektronopromienowych, ekranów rentgenowskich i w laserach oraz w wielu dziedzinach, w których promieniowanie elektromagnetyczne albo korpuskularne przemieniane jest w światło. W praktyce dla wszystkich zastosowań wymagany jest zawsze wysoki współczynnik sprawności przemiany. Przy pewnych zastosowaniach, na przykład w lampach gazowych wysokiego ciśnienia, ekran luminescencyjny jest umieszczony w takim miejscu, w którym temperatura w czasie pracy jest bardzo wysoka, na przykład 300° do 600°C. Jest pożądanym także, aby przy tych wysokich temperaturach wypromienianie światła z ekranu luminescencyjnego było duże.

Znaczna liczba znanych luminoforów nie odpowiada tym wymaganiom. W temperaturze otoczenia mają one wprawdzie dobrą wydajność luminescencyjną, ale obniża się ona znacznie ze wzrostem temperatury, szczególnie powyżej 100°C. Kilka znanych luminoforów o czerwonym zabarwieniu, które wykazują dobrą zależność od temperatury, są związkami fluoru i magnezu aktywowane manganem oraz związkami litu zawierającymi arseniany magnezu.

Znane są również luminofony, które składają się ze związków boranów wapnia, strontu, baru lub

2

kadmu aktywowane manganem i bizmutem, lecz również nie odpowiadają one powyższym wymaganiom.

Celem wynalazku było opracowanie takiego składu luminoforu, który zapewniałby wysoki współczynnik sprawności przemiany oraz wykazywał szczególnie dobrą zależność od temperatury.

Istotą luminoforu według wynalazku jest to, że zawiera on sól kwasu borowego przynajmniej jednego z metali ziem alkalicznych wapnia, strontu lub baru, która jest aktywowana przy pomocy terbu lub gadolinu, przy czym stosunek między całkowitą ilością tlenków metali alkalicznych i ilością tlenku borowego znajduje się w przedziale od 1:3 do 4:1 wagowo, podczas gdy całkowita ilość aktywatora wynosi 0,02 do 0,4 gramatomu na mol tlenku borowego.

Luminescencyjne sole kwasu borowego, które wchodzą w skład luminoforu według wynalazku, wytwarzają zieloną luminescencję; przy dokładnym badaniu okazuje się, że zielone światło składa się z emisji ograniczonej w pewnej mierze w zakresach fal długich. Maksyma zakresów tych ograniczonych długości fal znajdują się przy różnych długościach fal. Najwyższa wartość emisji znajduje się przy około 545 mμ.

Wskutek wyraźnej zielonej barwy wysyłanego promieniowania luminofony według wynalazku zawierające sole kwasu borowego w małym stopniu nadają się do powszechnego oświetlenia, ale mogą

one znaleźć zastosowanie w mieszaninie z innymi materiałami luminescencyjnymi, które wysyłają promieniowanie w innych zakresach widma tak, że wspólnie z emisją o barwie zielonej soli kwasu borowego według wynalazku, wytwarzają światło praktycznie białe.

Zastosowanie luminoforu ma miejsce przede wszystkim tam, gdzie wymagane jest promieniowanie o bardzo ograniczonym zakresie długości fal, na przykład w lampach używanych w drukarstwie, laserach, lampach do naświetlania roślin i w lampach obrazowych do telewizji barwnej.

Ponieważ luminofor według wynalazku wykazuje szczególnie dobrą zależność od temperatury, może on między innymi znaleźć zastosowanie w źródle promieniowania, które składają się z kombinacji rtęciowej lampy gazowanej i okalającej ją bańki z naniesionym luminoforem. Znanym jest, iż w takich lampach znaczna część doprowadzonej energii elektrycznej jest przez lampę wypromieniana w postaci energii cieplnej, wskutek czego wzrasta temperatura bańki otaczającej. W zależności od wielkości tej bańki i od poboru energii elektrycznej przez rtęciową lampę gazowaną, temperatura ta wynosi zazwyczaj od 300°C do 600°C. Im mniejsza jest bańka, tym wyższa jest temperatura przy tym samym poborze energii elektrycznej. Przy małych bańkach należy stosować luminofor o lepszych zależnościach od temperatury niż przy bańkach o większych średnicach.

Rtęciowe lampy gazowane, których bańki pokryte są tylko luminoforem według wynalazku, nie nadają się do powszechnego oświetlenia, gdyż sole kwasu borowego wysyłają jedynie promieniowanie zielone. Lampy te przydatne są zwłaszcza do celów drukarskich i innych specjalnych zastosowań na przykład do oddziaływania na przebieg reakcji chemicznych lub do oświetlenia roślin. Lampy te są tam często umieszczane w małych pomieszczeniach i pracują w wysokich temperaturach. W tych przypadkach dobra zależność od temperatury jest szczególnie ważna.

Ponieważ luminofor według wynalazku ma niski punkt topności, nadaje się dobrze jako tworzywo do laserów, gdyż łatwo daje się kształtować w dowolną postać.

Ilość aktywatora jest wybierana dlatego w ilości od 0,03 do 0,3 gramoatomu na mol tlenku borowego, ponieważ w tym przypadku jest osiągana największa wydajność luminescencyjna.

Zastosowanie gadolinu ma tę korzyść, że wymaga niewielkiej ilości terbu. Duża ilość terbu daje niekorzystne efekty. Przy dodawaniu gadolinu można osiągnąć dalsze zwiększenie wydajności luminescencyjnej. Barwa wysyłanego promieniowania praktycznie nie zostanie zmieniona przez dodanie gadolinu. Gadolin w znaczny sposób powoduje przeniesienie energii wzbudzenia na terb. Dodatkowa korzyść z zastosowania gadolinu polega na obniżeniu kosztów wytwarzanego luminoforu, bowiem gadolin jest znacznie tańszy od terbu.

Tabele I do VI przedstawiają dla przykładu cały szereg różnych związków. W pierwszej kolumnie tabeli są podane tlenki metali alkalicznych i ich stosunek do tlenku borowego. Tabele przedstawiają

także ilość zastosowanego aktywatora, względną wydajność luminescencyjną w temperaturze otoczenia oraz wydajność luminescencyjną w procentach w temperaturze 400°C względnie 500°C w stosunku do wydajności w temperaturze otoczenia.

Wydajność luminescencyjna w temperaturze otoczenia jest mierzona w odniesieniu do takiego standardowego proszku luminoforowego, składającego się z aktywowanej manganem i antymonem mieszaniny fosforanu wapniowego i węglanu wapniowego, aby dla zwiększenia dokładności pomiaru

Tabela I

Stosunek CaO : B ₂ O ₃	Ilość terbu w atom/mol B ₂ O ₃	Ilość gadolinu w atom/mol B ₂ O ₃	Względna wydajność luminescencyjna w temperaturze otoczenia	Wydajność luminescencyjna w % w stosunku do wydajności w temperaturze otoczenia	
				w temperaturze 400°C	w temperaturze 500°C
3 : 1	0,06	—	42	64	59
3 : 1	0,12	0,12	64	106	54
3 : 1	0,06	0,06	76	102	63
3 : 1	0,06	0,12	78	96	90
3 : 1	0,06	0,24	68	93	83

Tabela II

Stosunek SrO : B ₂ O ₃	Ilość terbu w atom/mol B ₂ O ₃	Ilość gadolinu w atom/mol B ₂ O ₃	Względna wydajność luminescencyjna w temperaturze otoczenia	Wydajność luminescencyjna w % w stosunku do wydajności w temperaturze otoczenia	
				w temperaturze 400°C	w temperaturze 500°C
3 : 1	0,12	—	141	64	17
3 : 1	0,12	0,12	52	75	22
3 : 1	0,06	0,06	100	68	30
1 : 1	0,12	—	76	121	125

Stosunek
BaO : B₂O₃

Tabela III

1 : 1	0,06	—	57	120	126
1 : 1	0,06	0,12	26	155	157
1 : 2	0,06	—	34	116	126

Stosunek
(1/2CaO +
+ 1/2SrO) :
: B₂O₃

Tabela IV

3 : 1	0,06	0,12	79	85	30
-------	------	------	----	----	----

Stosunek
(1/2BaO +
+ 1/2SrO) :
: B₂O₃

Tabela V

3 : 1	0,06	0,12	83	71	42
1 : 1	0,06	0,12	54	116	113

Stosunek
(1/3CaO +
1/3BaO +
1/3SrO) :
: B₂O₃

Tabela VI

1 : 1	0,06	—	60	117	121
-------	------	---	----	-----	-----

wydajność luminescencyjna została obniżona do 54 procent początkowej wydajności luminescencyjnej fosforanu wapniowego.

Wszystkie pomiary zostały przeprowadzone przy pobudzeniu luminoforu według wynalazku promieniowaniem o długości fali 253,7 mμ.

Z tabel wynika, że pewne substancje wykazują w wyższych temperaturach większą wydajność luminescencyjną, niż w temperaturze otoczenia. Z tabel wynika również, że wydajność luminescencyjna pewnych substancji w wyższych temperaturach stosunkowo szybko maleje; ponieważ niektóre substancje mają w temperaturze otoczenia bardzo wysoką wydajność luminescencyjną, spadek ten nie oddziałuje ujemnie.

Poniżej opisany jest przykład sposobu wytwarzania luminoforu według wynalazku dla boranu wapniowego aktywowanego przy pomocy terbu, co podane jest w pierwszym wierszu tabeli I.

Przykład. Tworzy się mieszaninę z 5,70 grama węglanu wapnia (CaCO_3), 2,50 grama kwasu borowego (H_3BO_3) i 0,23 grama tlenku terbu (Tb_2O_3). Mieszanina ta jest ogrzewana w tyglu z tworzywa ceramicznego w temperaturze od 600° do 700°C tak długo, aż woda z H_3BO_3 zostanie usunięta. Następnie pozostałość ogrzewa się przez okres 2 godzin, aż do powstania właściwego luminoforu. W pewnych przypadkach jest wskazane, aby otrzymany po prażeniu produkt sproszkować i ponownie ogrzewać w powietrzu przez dwie godziny. W przypadkach koniecznych obróbkę tę powtarza się dru-

gi raz. Mieszaninę ogrzewa się w temperaturze nieco mniejszej od temperatury topnienia tworzywa luminoforu.

Luminofory złożone z soli kwasu borowego i innych ziem alkalicznych lub z mieszanin o zestawieniu podanym w tabelach wytwarza się w odmienny, odpowiednio opracowany sposób. Ilość w gramach można wyliczyć ze stosunków molowych podanych w tabelach.

Zastrzeżenia patentowe

1. Luminofor, zwłaszcza do ekranów luminescencyjnych, lub innych źródeł promieniowania, **znamienny tym**, że zawiera sól kwasu borowego przynajmniej jednego z metali ziem alkalicznych wapnia, strontu lub baru, która jest aktywowana przy pomocy terbu lub gadolinu, przy czym stosunek między całkowitą ilością tlenków metali alkalicznych i ilością tlenku borowego, znajduje się w przedziale od 1:3 do 4:1 wagowo, podczas gdy całkowita ilość aktywatora wynosi od 0,02 do 0,4 gramoatomu na mol tlenku borowego.

2. Luminofor według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ilość aktywatora wynosi od 0,03—0,3 gramoatomu na mol tlenku borowego.

3. Luminofor według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że ilość gadolinu wynosi od 0,05 do 0,25 gramoatomu na mol tlenku borowego.