

Opublikowano dnia 25 listopada 1960 r.

H01/61/44



## POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 43904

Kl. 21 f, 83/03

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken

Eindhoven, Holandia

**Źródło promieniowania, które składa się z kombinacji lampy gazowo- wyładowczej lub paro-wyładowczej i warstwy luminescencyjnej, oraz sposób wytwarzania świecących fosforanów do zastosowania w tym źródle promieniowania**

Patent trwa od dnia 5 listopada 1959 r.

Pierwszeństwo: 8 listopada 1958 r. (Holandia).

Wynalazek dotyczy źródła promieniowania, które składa się z kombinacji lampy gazowo-wyładowczej lub paro-wyładowczej i warstwy luminescencyjnej. Poza tym wynalazek dotyczy luminoforu, który jest odpowiedni do zastosowania w takiej warstwie luminescencyjnej i sposobu wytwarzania tego luminoforu.

W źródłach promieniowania tego rodzaju i w szczególności w niskociśnieniowych, rtęciowych lampach paro-wyładowczych stosowano w ostatnich latach tylko ograniczoną liczbę substancji luminescencyjnych, chociaż przeprowadzono wiele badań, aby powiększyć liczbę materiałów nadających się do zastosowania do takich źródeł promieniowania. Badania te dały niewielkie wyniki, co się tłumaczy tym, że używanym materiałom stawia się wiele wysokich wymagań. Jednym z najważniejszych warunków jest naturalnie, aby substancje te przetwarzały z wysoką wydajnością promieniowania ultrafioletowe, wytwarzane przez wyładowanie

w gazie lub parze, na pożądany rodzaj promieniowania.

Jeżeli źródła promieniowania używane są do celów oświetleniowych przykłada się dużą wagę do rozkładu widmowego, emitowanego światła, aby barwy oświetlanych przedmiotów oddawane były możliwie naturalnie, tj. aby wywierały one na oko ludzkie takie samo wrażenie barwne jak przy oświetleniu przez światło dzienne lub czysto temperaturowy promienik, np. lampę żarową. Wprawdzie są dopuszczalne w zastosowaniu do pewnych celów odchylenia od idealnego rozkładu widmowego, a to w celu osiągnięcia lepszej wydajności źródeł promieniowania, lecz te odchylenia nie mogą być zbyt duże.

Okazało się, że można do tego celu zastosować mieszaninę świecącego niebiesko chlorowocofosforanu wapniowego aktywowanego antymonem oraz jako drugiego składnika materiału, którego emisja wykazuje szczyt w długofa-

lowej części widma. Do tego celu znajduje szerokie zastosowanie metakrzemian wapniowy, aktywowany ołowiem i manganem.

Zamiast chlorowcofosforanu wapniowego można zastosować wolframian magnezowy.

Zamiast powyższej mieszaniny można również użyć chlorowcofosforanu wapniowego, aktywowanego manganem i antymonem. Materiał ten posiada mianowicie szczyt emisji nie tylko w niebieskiej, ale także i w żółtej części widma. W dużej części widma emisja tego materiału jest tego rodzaju, że umożliwiające jest zadowalające oddawanie barw.

Obydwa wymienione powyżej materiały mają dobrą wydajność kwantową i oprócz tego niewielki spadek świecenia. Pod wyrażeniem „spadek świecenia” należy rozumieć zmniejszenie wydajności świetlnej podczas używania źródła światła.

Jak już wyżej wspomniano, przeprowadzono wnikliwe badania, aby znaleźć nowe substancje luminescencyjne, któreby były równoważące lub lepsze niż powyżej opisane materiały, jednak dotychczas te badania nie dały praktycznych osiągnięć.

Źródło promieniowania według wynalazku ma warstwę luminescencyjną, zawierającą luminofor, który co do wyżej omówionych wymagań i właściwości równoważny jest zwłaszcza znanym chlorowcofosforanom, a oprócz tego wykazuje szczególne zalety.

Źródło promieniowania według wynalazku składa się z kombinacji lampy gazowo- i lub paro-wyładowczej i warstwy świecącej i jest znamiennie tym, że ta warstwa zawiera świecący fosforan aktywowany jednowartościową miedzią i ewentualnie dwuwartościowym manganem o wzorze:

$x \text{ Sr O} \cdot y \text{ Me O} \cdot z \text{ P}_2\text{O}_5 \cdot p \text{ Cu}_2\text{O} \cdot q \text{ Mn O}$ ,  
w którym to wzorze Me przedstawia sumę pierwiastków glinu, magnezu, cynku, kadmu i boru, a która to substancja spełnia następujące warunki:

$$a) \quad 2,5 < \frac{x + y + p + q}{z} < 3,0$$

$$b) \quad 0,001 < \frac{p}{2z} < 0,2$$

$$c) \quad 0,003 < \frac{y}{z} < 0,9$$

$$d) \quad 0 < \frac{q}{z} \leq 0,20$$

Luminujący fosforan nie jest naturalnie mieszaniną tlenków, ponieważ substancja wytwarzana jest przez rozgrzanie, przy którym nastę-

pują reakcje tak, że utworzony zostaje jednolity materiał, jednak substancja ta pozwala się odtworzyć we wzorze w powyższy sposób.

Z warunku (d) wynika, że mangan może być także pominięty. W tym wypadku otrzymuje się ortofosforan porównywalny z pojedynczym aktywowanym antymonem fosforanem wapniowym lub wolframianem magnezowym, posiadający emisję ze szczytem pomiędzy 470 i 520 m  $\mu$ .

Stosunek pierwiastków glinu, magnezu, cynku, kadmu i boru może być dobrany różnie, przez co jest możliwe dobrać dowolnie szczyt emisji w wymienionym przedziale.

Jest to ważne w związku z dopasowaniem emisji luminoforu do pożądanej temperatury barwowej promieniowania wytwarzanego przez źródło.

Najwyższe wydajności kwantowe są otrzymywane przy następujących stosunkach:

$$e) \quad 2,5 < \frac{x + y + p + q}{z} < 3,0$$

$$f) \quad 0,02 < \frac{p}{2z} < 0,1$$

$$g) \quad 0,06 < \frac{y}{z} < 0,6$$

$$h) \quad 0,05 < \frac{q}{z} < 0,20$$

W porównaniu do chlorowcofosforanów wapniowych i wolframianu magnezowego, fosforany, używane w źródle promieniowania według wynalazku posiadają tę szczególną zaletę, że szczyty w widmie emitowanego promieniowania zarówno w jego niebieskiej części, jak i gdy jest stosowany mangan jako aktywator, w czerwonej części są bardzo wąskie, tj. boki krzywej emisji są tam bardzo strome. Przy zastosowaniu warstwy luminoforu w połączeniu z nisko-ciśnieniową rtęciową lampą paro-wyładowczą ma to bardzo ważne następstwa. W takich lampach wyładowczych istnieją mianowicie intensywne linie promieniowania par rtęci w widmie emisji przy 404, 436, 546 i 573 m  $\mu$ . Zarówno halofosforany jak i wolframian magnezowy posiadają w pobliżu tych linii jeszcze bardzo znaczną emisję. Następstwem jest to, że całkowita emisja źródła promieniowania ze wspomnianymi materiałami luminescencyjnymi, w pobliżu tych długości fali jest stosunkowo zbyt silna, ponieważ jest ona utworzona przez sumę promieniowania pochodzącego od samego wyładowania i od emisji luminoforu.

Z tego powodu nie można osiągnąć, bez za-

stosowania specjalnych sposobów korekty, zadowalającego odtwarzania barw za pomocą źródła światła tego rodzaju. Te specjalne środki mogą np. stanowić urządzenie w postaci warstw filtrujących. Takie środki czynią wytwarzanie źródła promieniowania bardzo skomplikowanym. Ponieważ fosforany według wynalazku wykazują wąskie szczyty emisji, te szczególne środki przy źródle promieniowania według wynalazku nie są potrzebne.

Zbędność potrzebnych warstw filtrujących ma szczególne znaczenie przy tych niskociśnieniowych rtęciowych lampach parowyladowczych, w których za pomocą umieszczonej w lampie warstwy odbijającej, np. z dwutlenku tytanu, wypromieniowanie światła w jednym kierunku zostaje zwiększone. Gdyby trzeba było taką warstwę odbijającą zastosować w lampie, w której oprócz warstwy luminoforu znajduje się jeszcze warstwa filtrująca, musiano by co najmniej na części ścianki nałożyć na siebie trzy warstwy. Czyni to wytwarzanie takich lamp szczególnie skomplikowanym i drogim, a nawet niemożliwym do wykonania.

Dzięki temu, że przy zastosowaniu fosforanów aktywowanych miedzią, umożliwione zostało prawidłowe oddawanie barw za pomocą jednej warstwy, można także w tych lampach zastosować warstwę odbijającą.

Zależność luminescencji fosforanów według wynalazku od temperatury jest korzystna to znaczy, że różnica pomiędzy intensywnością emitowanego promieniowania przy temperaturze pokojowej i przy temperaturze od 200° do 250°C jest niewielka. Dlatego możliwe jest te materiały stosować także tam, gdzie temperatury osiągają na tyle wysokie wartości, np. na bańce wysokociśnieniowej rtęciowej lampy paro-wyladowczej.

Ponieważ w fosforanach według wynalazku miedź występuje w postaci jednowartościowej, a mangan w postaci dwuwartościowej, wytwarzanie musi się odbywać w nieutleniającej, np. redukującej atmosferze. Właściwą atmosferę stanowi np. azot albo mieszanina azotu i wodoru. Temperaturę, w której odbywa się wytwarzanie, wybiera się pomiędzy 1000°C i 1250°C. Czas trwania nagrzewania jest zależny od reakcyjności użytych związków i między innymi od wielkości ziarn zastosowanych materiałów wyjściowych. Jest on dobierany najkorzystniej od 1 do 2 godzin.

Można również najpierw ogrzać mieszaninę materiałów wyjściowych w atmosferze utlenia-

janej i następnie otrzymany produkt ogrzewać w atmosferze nie powodującej utleniania miedzi.

W celu wprowadzenia różnych pierwiastków do otrzymywanych fosforanów można używać różnego rodzaju materiałów wyjściowych.

Dobrze nadającymi się do tego celu związkami są np. tlenki, węglany, fluorki, fosforany i siarczany. Szczególnie dla wprowadzenia pierwiastka strontu można korzystnie użyć kwaśnego fosforanu strontu ( $\text{SrHPO}_4$ ), zmieszanego z węglanem strontu ( $\text{SrCO}_3$ ). Wprowadza się wtedy za pomocą jednego związku jednocześnie pierwiastek stront i grupę fosforanów. Węglan strontu jest przy tym pożądany, aby otrzymać właściwy stosunek strontu do grupy fosforanów w materiale końcowym. Przy tego rodzaju mieszaniu niewielkie jest również wydzielanie gazów, w przeciwieństwie do przypadku, gdy się wychodzi, co również jest możliwe, z mieszaniny węglanu strontu i fosforanu dwuamoniowego.

Wynalazek jest wyjaśniony na podstawie rysunku i pewnej liczby przykładów wytwarzania fosforanów według wynalazku.

Na fig. 1 rysunku przedstawiono graficznie przebieg krzywej emisji jednego z fosforanów według wynalazku i znanego, świecącego chlorofofosforanu, a na fig. 2 — przebieg krzywej emisji różnych fosforanów według wynalazku, które mogą być wytworzone według poniżej podanych przykładów.

Na obydwu figurach rysunku, na osi odciętych odmierza się długość fali, a na osi rzędnych względną intensywność emitowanego promieniowania przy wzbudzeniu przez promieniowanie o długości fali równej 253,7 m  $\mu$ .

Maksimum dla wszystkich krzywych przyjęte jest jako 100.

Przykład I. Sporządza się mieszaninę z:

92,25 g  $\text{SrHPO}_4$   
24,80 g  $\text{SrCO}_3$   
2,25 g  $\text{Cu}_2\text{O}$   
5,35 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$

i wkłada się do naczyń porcelanowych. Te naczynia zostają ogrzane w piecu do temperatury pomiędzy 1000 — 1250°C w strumieniu gazu, składającego się z azotu albo mieszaniny azotu i wodoru. Po 1 — 2 godzinach pozostawiania naczyń w tym piecu, studzi się go, przy czym strumień gazu pozostaje nadal włączony.

Po ochłodzeniu otrzymany luminofor rozdrabnia się i w razie potrzeby przesiewa. W tym

stanie jest to gotowy materiał do użycia do źródeł promieniowania według wynalazku.

Krzywa emisji otrzymanego materiału oznaczona jest na fig. 1 przez *a*, a na fig. 2 przez *a'*.

Przykład II. Sporządza się mieszaninę z:

92,25 g  $\text{SrHPO}_4$   
23,20 g  $\text{SrCO}_3$   
1,25 g  $\text{Cu}_2\text{O}$   
5,35 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
1,31 g  $\text{MnNH}_4\text{F}$

Mieszanina ta zostaje poddana zabiegom zupełnie w ten sam sposób jak mieszanina z przykładu I. Otrzymany luminofor posiada krzywą emisji, którą na fig. 2 oznaczono przez *b*.

Przykład III. Sporządza się mieszaninę z:

71,60 g  $\text{SrHPO}_4$   
13,17 g  $\text{SrCO}_3$   
0,25 g  $\text{CuSO}_4$   
4,16 g  $\text{MgO}$

Mieszanina ta zostaje poddana zabiegom w zupełnie taki sam sposób jak mieszanina z przykładu I. Otrzymany luminofor posiada krzywą emisji, która na fig. 2 oznaczona jest przez *c*.

Przykład IV. Sporządza się mieszaninę z:

92,25 g  $\text{SrHPO}_4$   
21,00 g  $\text{SrCO}_3$   
1,25 g  $\text{CuO}$   
5,35 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
1,04 g  $\text{MgO}$

Mieszanina ta zostaje poddana zabiegom, w zupełnie taki sam sposób jak mieszanina z przykładu I. Otrzymany luminofor posiada krzywą emisji, której przebieg jest zgodny zwłaszcza z krzywą *c* na fig. 2.

Przykład V. Sporządza się mieszaninę z:

71,60 g  $\text{SrHPO}_4$   
15,40 g  $\text{SrCO}_3$   
1,00 g  $\text{CuSO}_4$   
0,62 g  $\text{MgO}$   
0,97 g  $\text{MnCO}_3$

Mieszanina ta zostaje w zupełnie taki sam sposób traktowana jak mieszanina z przykładu I. Otrzymany luminofor posiada krzywą emisji, która na fig. 2 oznaczona jest przez *d*.

Przykład VI. Sporządza się mieszaninę z:

71,60 g  $\text{SrHPO}_4$   
25,25 g  $\text{SrCO}_3$   
0,25 g  $\text{CuSO}_4$   
6,90 g  $\text{CdCO}_3$

Mieszanina ta zostaje w taki sam sposób traktowana jak mieszanina z przykładu I. Otrzymany luminofor posiada krzywą emisji, która na fig. 2 oznaczona jest przez *e*.

Przykład VII. Sporządza się mieszaninę z:

71,60 g  $\text{SrHPO}_4$   
16,60 g  $\text{SrCO}_3$   
1,00 g  $\text{CuSO}_4$   
0,62 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
6,90 g  $\text{CdCO}_3$

Mieszanina ta zostaje w zupełnie ten sam sposób traktowana jak mieszanina z przykładu I. Otrzymany luminofor posiada krzywą emisji, której przebieg jest zgodny zwłaszcza z krzywą *e* na fig. 2.

Przykład VIII. Sporządza się mieszaninę z:

71,60 g  $\text{SrHPO}_4$   
15,40 g  $\text{SrCO}_3$   
0,29 g  $\text{Cu}_2\text{O}$   
0,62 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
0,97 g  $\text{MnCO}_3$   
6,90 g  $\text{CdCO}_3$

Mieszanina ta zostaje dalej w zupełnie taki sam sposób traktowana jak mieszanina z przykładu I. Otrzymany luminofor posiada krzywą emisji, która na fig. 2 oznaczona jest przez *f*.

Przykład IX. Sporządza się mieszaninę z:

71,60 g  $\text{SrHPO}_4$   
22,60 g  $\text{SrCO}_3$   
0,25 g  $\text{CuSO}_4$   
3,25 g  $\text{ZnO}$

Mieszanina ta zostaje dalej w zupełnie taki sam sposób traktowana jak mieszanina z przykładu I. Otrzymany luminofor posiada krzywą emisji, która na fig. 2 oznaczona jest przez *g* i po większej części przebiega zgodnie z krzywą *a'*.

Przykład X. Sporządza się mieszaninę z:

71,60 g  $\text{SrHPO}_4$   
16,60 g  $\text{SrCO}_3$   
1,00 g  $\text{CuO}$   
0,62 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
4,88 g  $\text{ZnO}$

Mieszanina ta zostaje dalej traktowana w zupełnie taki sam sposób jak mieszanina z przykładu I. Otrzymany luminofor posiada krzywą emisji, której przebieg odpowiada zwłaszcza krzywej oznaczonej przez *g* na fig. 2.

Przykład XI. Sporządza się mieszaninę z:

71,60 g  $\text{SrHPO}_4$   
15,40 g  $\text{SrCO}_3$   
1,00 g  $\text{CuSO}_4$   
0,97 g  $\text{MnCO}_3$   
0,62 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
4,88 g  $\text{ZnO}$

Mieszanina ta zostaje dalej traktowana w zupełnie taki sam sposób jak mieszanina z przy-

kładu I. Otrzymany luminofor posiada krzywą emisji, która na fig. 2 oznaczona jest przez  $h$ .

Jak z tych licznych przykładów wynika, można jako materiał wyjściowy stosować  $\text{CuSO}_4$ , w którym miedź występuje w postaci dwuwartościowej. Można wtedy prowadzić ogrzewanie w atmosferze neutralnej, np. w azocie, ponieważ  $\text{CuSO}_4$  rozkłada się na  $\text{Cu}_2\text{O}$ , w którym miedź jest jednowartościowa.

Na fig. 1 oprócz krzywej emisji  $a$  materiału z przykładu I przedstawiono jeszcze krzywą emisji  $n$  świecącego niebiesko chlorowcofosforanu wapniowego albo wolframianu magnezowego.

Jak to wynika jasno z porównania krzywych z fig. 1, fosforan według wynalazku (krzywa  $a$ ) ma znacznie mniejszą emisję przy długościach fali 404, 436, 546 i 578  $\text{m}\mu$ , tj. przy długościach fali promieniowania, występujących również przy wyładowaniach w parach rtęci w niskociśnieniowej rtęciowej lampie paro-wyładowczej, niż chlorowcofosforan wapniowy.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Źródło promieniowania, które składa się z kombinacji lampy gazowo-wyładowczej lub paro-wyładowczej i warstwy luminescencyjnej, znamienne tym, że warstwa luminescencyjna zawiera świecący aktywowany jednowartościową miedzią fosforan o wzorze:

$x\text{SrO} \cdot y\text{MeO} \cdot z\text{P}_2\text{O}_5 \cdot p\text{CuO} \cdot q\text{MnO}$ ,  
w którym to wzorze  $\text{Me}$  jest co najmniej jednym z pierwiastków grupy glinu, magnezu, cynku, kadmu i boru, a który to fosforan spełnia następujące warunki:

$$a) \quad 2,5 < \frac{x + y + p + q}{2} < 3,0$$

$$b) \quad 0,001 < \frac{p}{2z} < 0,2$$

$$c) \quad 0,003 < \frac{y}{z} < 0,9$$

$$d) \quad 0 \leq \frac{q}{z} < 0,20$$

2. Źródło promieniowania według zastrz. 1, znamienne tym, że

$$e) \quad 2,5 < \frac{x + y + p + q}{2} < 3,0$$

$$f) \quad 0,02 < \frac{p}{2z} < 0,1$$

$$g) \quad 0,06 < \frac{y}{z} < 0,6$$

$$h) \quad 0,005 < \frac{q}{z} < 0,20$$

3. Źródło promieniowania według zastrz. 1 i 2 w postaci niskociśnieniowej rtęciowej lampy paro-wyładowczej, znamienne tym, że na części ścianki bańki lampy pomiędzy warstwą luminescencyjną i ścianką znajduje się warstwa, która odbija dobrze światło, wyemitowane z warstwy luminescencyjnej.
4. Sposób wytwarzania świecących fosforanów do zastosowania w źródle promieniowania według zastrz. 1 lub 2, znamienne tym, że związki strontu i miedzi oraz co najmniej jednego z pierwiastków glinu, magnezu, cynku, kadmu, boru i ewentualnie manganu, z których mogą być wytwarzane fosforany aktywowane miedzią i ewentualnie manganem, ogrzewane są przez przeciąg jednej do dwóch godzin w nie utleniającej atmosferze w temperaturze pomiędzy 1000 i 1250°C.
5. Sposób według zastrz. 4, znamienne tym, że w celu wprowadzenia pierwiastka strontu i grupy fosforanów stosuje się mieszaninę hydrofosforanu strontu i węglanu strontu.
6. Sposób według zastrz. 4 lub 5, znamienne tym, że w celu wprowadzenia miedzi stosuje się siarczan miedzi i ogrzewa się go w atmosferze neutralnej.

N.V. Philips'

Gloeilampenfabrieken

Zastępca: mgr Józef Kamiński  
rzecznik patentowy

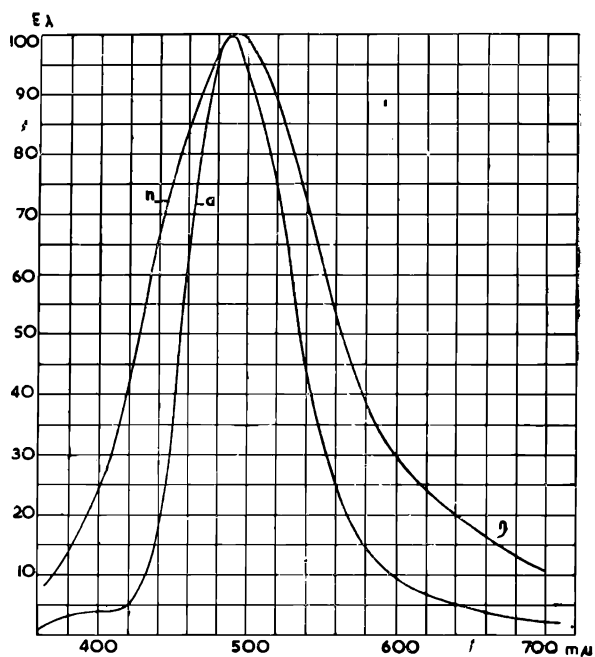


FIG. 1

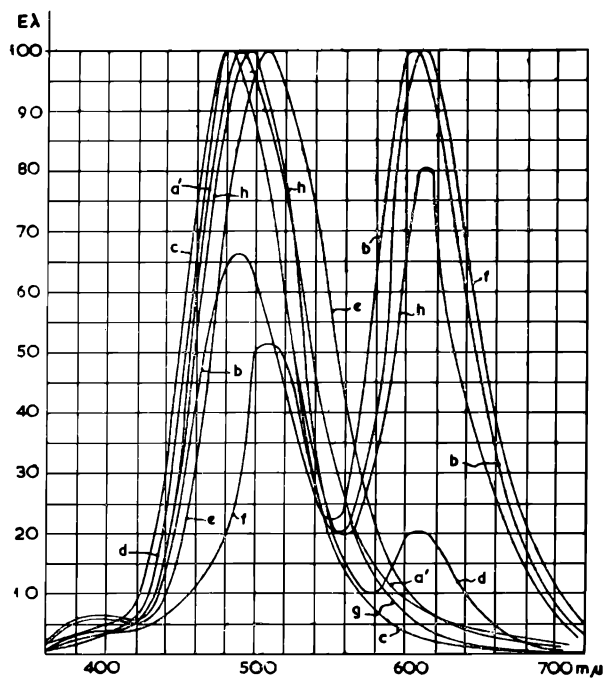


FIG. 2