



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 270 613 A5

4(51) H 01 J 19/57

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP H 01 J / 314 663 7
(31) 8700876(22) 12.04.88
(32) 14.04.87(44) 02.08.89
(33) NL

(71) siehe (73)

(72) Verlijdsdonk, Johannus G., NL

(73) N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, NL

(74) Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, Berlin, 1020, DD

(54) Leuchtendes Barium-Hexa-Aluminat

(55) Barium-Hexa-Aluminat, leuchtend, aktiviert, Kristallstruktur, Aluminiumoxid

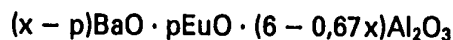
(57) Die Erfindung betrifft ein leuchtendes Barium-Hexa-Aluminat, wobei das leuchtende mit Eu^{2+} aktivierte Barium-Hexa-Aluminat, im wesentlichen die Kristallstruktur von β' -Aluminiumoxid besitzt, und der Formel $(x - p)\text{BaO} \cdot p\text{EuO} \cdot (6 - 0,67x) \text{Al}_2\text{O}_3$ entspricht, worin $0,90 \leq x \leq 1,22$ und $0,005 \leq xp \leq 0,25$ ist, und worin von 1 bis zu 20 Mol.-% des BaO durch wenigstens eines der Oxide CaO und 0,67 Li_2O ersetzt ist.

ISSN 0433-6461

5 Seiten

Patentansprüche:

1. Leuchtendes Barium-Hexa-Aluminat, das im wesentlichen die Kristallstruktur von β' -Aluminiumoxid besitzt, dadurch gekennzeichnet, daß das Aluminat der Formel



entspricht, worin $0,90 \leq x \leq 1,22$ und $0,005 \leq p \leq 0,25$ ist, und worin von 1 bis zu 20 Mol-% des BaO durch wenigstens eines der Oxide CaO und $0,67 \text{ Li}_2\text{O}$ ersetzt ist.

2. Leuchtendes Aluminat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß $1,05 \leq x \leq 1,20$ ist, und daß von 5 bis zu 15 Mol-% des BaO durch CaO und/oder $0,67 \text{ Li}_2\text{O}$ ersetzt ist.

Hierzu 1 Seite Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein leuchtendes, mit Eu^{2+} aktiviertes Barium-Hexa-Aluminat, das im wesentlichen die Kristallstruktur von β' -Aluminiumoxid besitzt.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Aus der britischen Patentschrift 1 190 520 (PHN 2878) sind mit Eu^{2+} aktivierte Aluminate von Ba und/oder Sr und/oder Ca nach der Formel $\text{Ba}_x\text{Sr}_y\text{Ca}_z\text{Eu}_p\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$ bekannt, worin $x + y + z + p = 1$ und $0,001 \leq p \leq 0,1$ ist. Von diesen wirksamen Leuchtstoffen werden in der Patentschrift keine Einzelheiten hinsichtlich der Kristallstruktur gegeben. Es war jedoch bekannt, daß diese Stoffe eine hexagonale Kristallstruktur besitzen und es wurde dabei angenommen, daß es sich hier um die Struktur des Minerals Magnetoplumbit ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) handelte. Dies erwies sich tatsächlich als richtig sowohl für Strontium-Hexa-Aluminat als auch für Calcium-Hexa-Aluminat nach der vorgegebenen Formel.

In der Veröffentlichung in Mat. Res. Bull., Vol. 21, S. 1305... 1310, 1986, wurde jedoch nachgewiesen, daß Barium-Hexa-Aluminat in zwei verschiedenen Phasen auftritt, und zwar in einer bariumarmen Phase mit der Kristallstruktur von β -Aluminiumoxid, und in einer bariumreichen Phase mit der Kristallstruktur von β' -Aluminiumoxid. Die Struktur der beiden Aluminiumoxidphasen ist hexagonal und, obgleich der des Magnetoplumbits verwandt, dennoch deutlich sich davon und auch voneinander unterscheidend. Die Veröffentlichung lehrt weiter, daß diese Barium-Hexa-Aluminate bei der Aktivierung mit Eu^{2+} unter der Anregung mit kurzwelliger Ultraviolettstrahlung (beispielsweise 254 nm) wirksam leuchten. Die β -Aluminiumoxidphase zeigt dabei blaugrüne Emission in einem Band mit dem Maximum bei etwa 476 nm und mit einer Halbwertbreite von etwa 135 nm, während die β' -Aluminiumoxidphase blaue Strahlung in einem Band mit dem Maximum bei etwa 437 nm und einer Halbwertbreite von etwa 55 nm emittiert.

Gemäß der vorgenannten Veröffentlichung können die beiden Phasen, in denen Barium-Hexa-Aluminat auftritt, anhand von Molekülformeln beschrieben werden, die von β -Aluminiumoxid bzw. β' -Aluminiumoxid abgeleitet sind. Durch den Ersatz von 75% der Na^+ -Ionen durch Ba^{2+} -Ionen und der restlichen 25% durch O^{2-} -Ionen in der Formel $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ des β -Aluminiumoxids bzw. in der Formel $\text{Na}_{1,5}\text{Al}_{10,5}\text{O}_{16,5}$ von β' -Aluminiumoxid gewinnt man $\text{Ba}_{0,75}\text{Al}_{11}\text{O}_{17,25}$ für die bariumarme Phase mit β -Aluminiumoxidstruktur bzw. $\text{Ba}_{1,125}\text{Al}_{10,5}\text{O}_{16,875}$ für die bariumreiche Phase mit β' -Aluminiumoxidstruktur. In diesen Formeln ist die Summe der Anzahl großer Ionen (Ba^{2+} und O^{2-} bzw. Na^+ und O^{2-}) pro Molekül gleich 18.

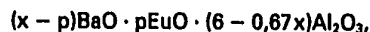
Die ziemlich schmalbandige Emission mit dem Maximum bei 437 nm des mit Eu^{2+} aktivierten Barium-Hexa-Aluminats mit der β' -Aluminiumoxidstruktur ist für mehrere praktische Anwendungen besonders erwünscht. Ein Nachteil dieses Stoffes ist jedoch, daß bei seiner Bereitung störende Mengen der bariumarmen Phase mit der β -Aluminiumoxidstruktur neben der gewünschten bariumreichen Phase mit β' -Aluminiumoxidstruktur erhalten werden. Auch wenn von den der β' -Aluminiumoxidphase zugehörigen stöchiometrischen Mengen ausgegangen wird, zeigt es sich, daß störende Nebenphasen auftreten können. Eine Folge davon ist, daß das Barium-Hexa-Aluminat einen wesentlichen Teil seiner Emission bei Wellenlängen über 500 nm liefert. Dadurch ist der Stoff für die Praxis weniger geeignet, beispielsweise bei der Anwendung als Blaukomponente in einer Niederdruckquecksilberdampfentladungslampe mit Leuchtstoffen, die in drei schmalen Spektralbereichen emittieren (sog. Dreilinienslampen).

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die störenden Nebenphasen zu vermeiden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein leuchtendes und mit Eu^{2+} aktiviertes Barium-Hexa-Aluminat zu schaffen, das im wesentlichen die β' -Aluminiumoxidkristallstruktur besitzt und dessen Emission über 500 nm stark unterdrückt ist. Zur Lösung dieser Aufgabe ist ein leuchtendes und mit Eu^{2+} aktiviertes Barium-Hexa-Aluminat im wesentlichen mit der β' -Aluminiumoxidkristallstruktur erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet, daß das Aluminat nachstehender Formel entspricht:



worin $0,90 \leq x \leq 1,22$ und $0,005 \leq p \leq 0,25$ sind, und worin von 1 bis zu 20 Mol-% des BaO durch wenigstens eines der Oxide CaO und $0,67\text{Li}_2\text{O}$ ersetzt ist.

Messungen haben gezeigt, daß in den mit Eu^{2+} aktivierten Barium-Hexa-Aluminaten im wesentlichen mit der β' -Aluminiumoxidkristallstruktur die Emission über 500 nm stark verringert ist, wenn das Aluminatgitter wenigstens eines der Elemente Ca und Li enthält. Eine Erklärung dafür kann sein, daß die Elemente Ca und Li die Emission des möglicherweise in geringem Ausmaß vorhandenen Barium-Hexa-Aluminats mit der β' -Aluminiumoxidkristallstruktur unterdrücken. Eine zweite mögliche Erklärung dafür ist, daß die Bildung des Barium-Hexa-Aluminats mit der β' -Aluminiumoxidkristallstruktur durch die Elemente Ca und Li bei der Bereitung des leuchtenden Aluminats unterdrückt wird. Die Molekülformel des erfindungsgemäßen Barium-Hexa-Aluminats ist in Oxidform dargestellt. Das Grundgitter $x\text{BaO} \cdot (6 - 0,67x)\text{Al}_2\text{O}_3$, worin die Summe der großen Ionen $\text{Ba}^{2+} + \text{O}^{2-}$ gleich 18 ist, entspricht $x = 1,125$ der eingangs angegebenen Formel $\text{Ba}_{1,25}\text{Al}_{10,5}\text{O}_{16,875}$. Gefunden wurde, daß die β' -Aluminiumoxidphase für Werte von x im Bereich $0,90 \leq x \leq 1,22$ erhalten wird. Die erfindungsgemäße Anwendung der Elemente Ca und/oder Li wird hier als Ersatz des Oxids BaO durch die Oxide CaO und/oder $0,67\text{Li}_2\text{O}$ wiedergegeben, wobei die Summe der Anzahl großer Ionen konstant bleibt (d. h. 18). Wenn im Aluminatgitter mehr als 20 Mol-% des BaO, d. h. des BaO zusammen mit dem durch EuO ersetzten BaO, durch wenigstens eines der Oxide CaO und $0,67\text{Li}_2\text{O}$ ersetzt wird, entstehen zu große Mengen ungewünschter Nebenphasen, wie hexagonales Calciumaluminat (CaAl_2O_6) mit der Kristallstruktur von Magnetoplumbit und Lithiumaluminat (LiAl_2O_4) mit Spinellstruktur. Durch derartige Nebenphasen wird die Eu^{2+} -Emission des Barium-Hexa-Aluminats mit der Kristallstruktur von β' -Aluminiumoxid nachteilig beeinflusst. Wenn im Aluminatgitter weniger als 1 Mol-% des BaO durch CaO und/oder $0,67\text{Li}_2\text{O}$ ersetzt wird, ist die Konzentration von Ca und/oder Li zum Bewirken der bezweckten vorteilhaften Auswirkung zu niedrig. Die Eu-Konzentration in den leuchtenden Aluminaten nach der Erfindung kann üblicherweise in einem weiten Bereich gewählt werden. Zum Erhalten einer wirksamen Emission werden vorgenannte Konzentrationen verwendet. Das bedeutet, daß pro Mol des Aluminats von 0,005 bis zu 0,25 Mol BaO durch EuO ersetzt sind. Bevorzugt werden erfindungsgemäße Aluminate, die dadurch gekennzeichnet sind, daß $1,05 \leq x \leq 1,20$ ist und daß von 5 bis zu 15 Mol-% des BaO durch CaO und/oder $0,67\text{Li}_2\text{O}$ ersetzt ist. Mit derartigen Konzentrationen von Ca und/oder Li werden die besten Ergebnisse erhalten.

Ausführungsbeispiele

Ausführungsbeispiele leuchtender und mit Eu^{2+} aktivierter Barium-Hexa-Aluminate nach der Erfindung werden nachstehend anhand der Zeichnung und einer Anzahl von Bereitungsbeispielen näher erläutert. Es zeigen:

- Fig. 1: eine Niederdruckquecksilberdampfentladungslampe mit einem Leuchtschirm, der ein leuchtendes und mit Eu^{2+} aktiviertes Barium-Hexa-Aluminat nach der Erfindung enthält, und
 Fig. 2: die Spektralenergieverteilung der Emission von mit Eu^{2+} aktiviertem Barium-Hexa-Aluminat nach der Erfindung und von einem mit Eu^{2+} aktivierten Barium-Hexa-Aluminat mit der Kristallstruktur von β' -Aluminiumoxid, daß keines der Oxide von CaO und/oder Li enthält. In dieser Figur ist die Strahlungsenergie E in beliebigen Einheiten abhängig von der Wellenlänge λ aufgetragen.

In Fig. 1 ist schematisch und im Schnitt eine Niederdruckquecksilberdampfentladungslampe mit einer rohrförmigen Glaswand 1 dargestellt. An den Enden der Lampe sind Elektroden 2 und 3 angeordnet, zwischen denen im Betrieb die Entladung erfolgt. Die Lampe ist mit einer geringen Quecksilbermenge und mit einem Edelgas als Startgas versehen. Die Glaswand 1 bildet einen Leuchtschirm und dient als Träger für die Leuchtschicht 4, die ein leuchtendes Aluminat nach der Erfindung enthält. Die Leuchtschicht 4 kann auf übliche Weise auf der Glaswand 1 angebracht werden, beispielsweise mittels einer Suspension, die diesen Leuchtstoff enthält.

Beispiel 1

Bereitet wird eine Mischung aus

3,424 g. BaCO_3
 0,161 g. CaCO_3
 9,176 g. Al_2O_3
 0,176 g. Eu_2O_3
 0,049 g. H_3BO_3

Diese Mischung wird dreimal während 1 Stunde in einer schwach reduzierenden Atmosphäre (N_2 , das 5 Vol.-% H_2 enthält) bei einer Temperatur von 1550°C geheizt. Nach jeder Heizung wird das Produkt gekühlt und zerkleinert. Das auf diese Weise gewonnene Aluminat, in dem 8 Mol-% des BaO durch CaO ersetzt ist, entspricht der Formel $1,009\text{BaO} \cdot 0,093\text{CaO} \cdot 0,058\text{EuO} \cdot 5,225\text{Al}_2\text{O}_3$. Das Emissionsspektrum dieses Aluminats bei Anregung durch 254-nm-Strahlung wird mit der ausgezogenen Kurve 1 in Fig. 2 dargestellt. Die gestrichelte Kurve 2 gibt vergleichsweise das Emissionsspektrum des Barium-Hexa-Aluminats $0,981\text{BaO} \cdot 0,109\text{EuO} \cdot 5,273\text{Al}_2\text{O}_3$, das keines der Oxide CaO und/oder $0,67\text{Li}_2\text{O}$ enthält. Aus dieser Fig. 2 geht hervor, daß die Emission über 500 nm des erfindungsgemäßen Ca-haltigen Aluminats im Vergleich zum bekannten Aluminat stark unterdrückt ist.

Beispiel 2 bis 15

Wie im Beispiel 1 angegeben, wurde eine Anzahl erfindungsgemäßer Aluminate mit dem Grundgitter der Formel $1,102\text{BaO} \cdot 0,058\text{EuO} \cdot 5,225\text{Al}_2\text{O}_3$ gewonnen, in denen CaO und/oder $0,67\text{Li}_2\text{O}$ in verschiedenen Mengen für BaO substituiert war. Wenn nicht anders angegeben, wurde das $0,67\text{Li}_2\text{O}$ dem Heizgemisch als Li_2CO_3 zugefügt. In nachstehender Tabelle 1 ist die Quantenausbeute Q (in %) dieser Stoffe und auch des Stoffes nach dem Beispiel 1 bei Anregung durch 254-nm-Strahlung angegeben. Weiter sind in der Tabelle die UV-Absorption A (in %) und die Wellenlänge λ_{max} (in nm) angegeben, bei denen die Emission maximal ist. E_{12-88} (in nm) gibt die Breite des geschlossenen Wellenlängenbereichs an, in dem 76% der Energie emittiert wird. Außerhalb dieses Bereichs werden die restlichen 24% der Emission gefunden, d. h. 12% bei kleineren Wellenlängen und 12% bei größeren Wellenlängen. Je nach dem kleineren Wert von E_{12-88} ist die über 500 nm emittierte Energiemenge kleiner. Weiter wird in der Tabelle 1 mit a bzw. b (in Mol-%) die BaO-Menge angegeben, die durch CaO bzw. $0,67\text{Li}_2\text{O}$ substituiert wird. Wenn bei der Bildung des Barium-Hexa-Aluminats ein Fluß verwendet wird, ist dieser Fluß in der Tabelle 1 angegeben. Vergleichshalber ist auch das im Beispiel 1 genannte Barium-Hexa-Aluminat aufgenommen, das keines der Oxide CaO und/oder $0,67\text{Li}_2\text{O}$ enthält. Dieses Aluminat ist mit BAL bezeichnet.

Tabelle 1

vb	a (Mol-%)	b (Mol-%)	Fluß	Q (%)	A (%)	λ_{max} (nm)	E_{12-88} (nm)
1	8	0	H_3BO_3	89	86	435	58
2	16	0	H_3BO_3	79	86	434	58
3	4	0	H_3BO_3	88	87	434	61
4 ¹⁾	4	0		82	80	435	68
5 ¹⁾	0	6		84	75	435	66
6	0	6		81	74	436	61
7	0	12		77	73	437	61
8	0	3		82	74	435	62
9 ²⁾	0	3		86	89	436	63
10	0	3	BaF_2	87	92	436	67
11	0	3	BaCl_2	86	80	435	68
12	0	3	H_3BO_3	86	85	435	60
13	4	3		84	76	436	59
14	4	9	H_3BO_3	86	85	435	58
15	4	4,5	$\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	86	89	435	58
BAL	0	0		88	91	441	80

1) zweimal während 1 Stunde bei 1550°C geheizt.

2) $0,67\text{Li}_2\text{O}$ als LiF statt Li_2CO_3 zugesetzt.

Durch Mischung eines erfindungsgemäßen Aluminats mit einem grünleuchtenden $(\text{Ce,Tb})\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$ und einem rotleuchtenden $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ wird ein Gemisch erhalten, das sich für Anwendung in einer sog. Dreilinienslampe besonders eignet. In nachstehender Tabelle 2 wird ein derartiges Dreiliniengemisch mit einem gleichartigen Gemisch verglichen, in dem Barium-Hexa-Aluminat ohne Ca- und/oder Li-Substitution bei verschiedenen Farbtemperaturen der aus-gesandten Strahlung benutzt wird. In der Tabelle ist der relative Lichtstrom ETA (in Lm/W) der Gemische bei verschiedenen Farbtemperaturen (in K) gegeben. Die Gemische mit dem erfindungsgemäßen Aluminat, in dem sich Ca befindet, ist in der Tabelle mit BAL-Ca angegeben, während die Mischungen mit dem Aluminat ohne Ca- und/oder Li-Substitution mit BAL angegeben wird.

Tabelle 2

Farbtemperatur (K)	ETA BAL-Ca (Lumen/W)	ETA BAL (Lumen/W)
2660	90,5	90,5
2930	89,3	89,1
4015	88,7	88,1
5000	85,8	85,0
6300	84,3	83,3

Mit dem erfindungsgemäßen Aluminat $0,983\text{BaO} \cdot 0,066\text{CaO} \cdot 0,055\text{EuO} \cdot 5,262\text{Al}_2\text{O}_3$ wird zusammen mit $(\text{Ce,Tb})\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$ und $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ein Dreiliniengemisch hergestellt. Mit diesem Gemisch werden Niederdruckquecksilberdampfladungs Lampen vom Typ TLD 36 W mit einem Anfangsfarbpunkt $x = 0,3832$ und $y = 0,3762$ und mit einer Farbtemperatur von etwa 3850 K hergestellt. Nachstehende Tabelle 3 zeigt den relativen Lichtstrom (in Lumen/W), den relativen Lichtstrom gegen den bei 100 Brennstunden (in %) und die Farbpunktverschiebung $\Delta x/\Delta y$ gegen den Anfangsfarbpunkt für diese Lampen nach 0, 100, 350 und 1000 Brennstunden.

Tabelle 3

Brenndauer (Stdtn)	relativer Lichtstrom (Lumen/W)	$\Delta x/\Delta y$ (%)	
0	90,89	102,2	0,0000/0,0000
100	89,82	100,0	0,0012/0,0010
350	89,14	99,2	0,0024/0,0028
1000	86,64	96,5	0,00370/0,0047

1/1

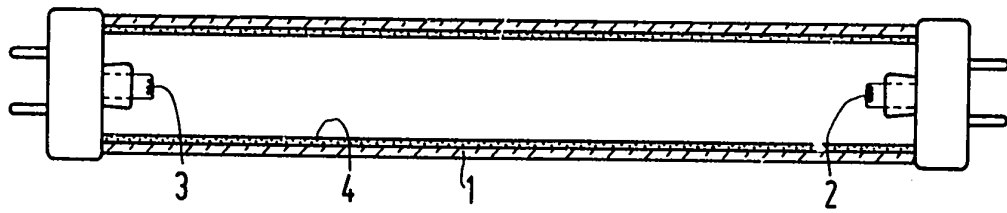


FIG. 1

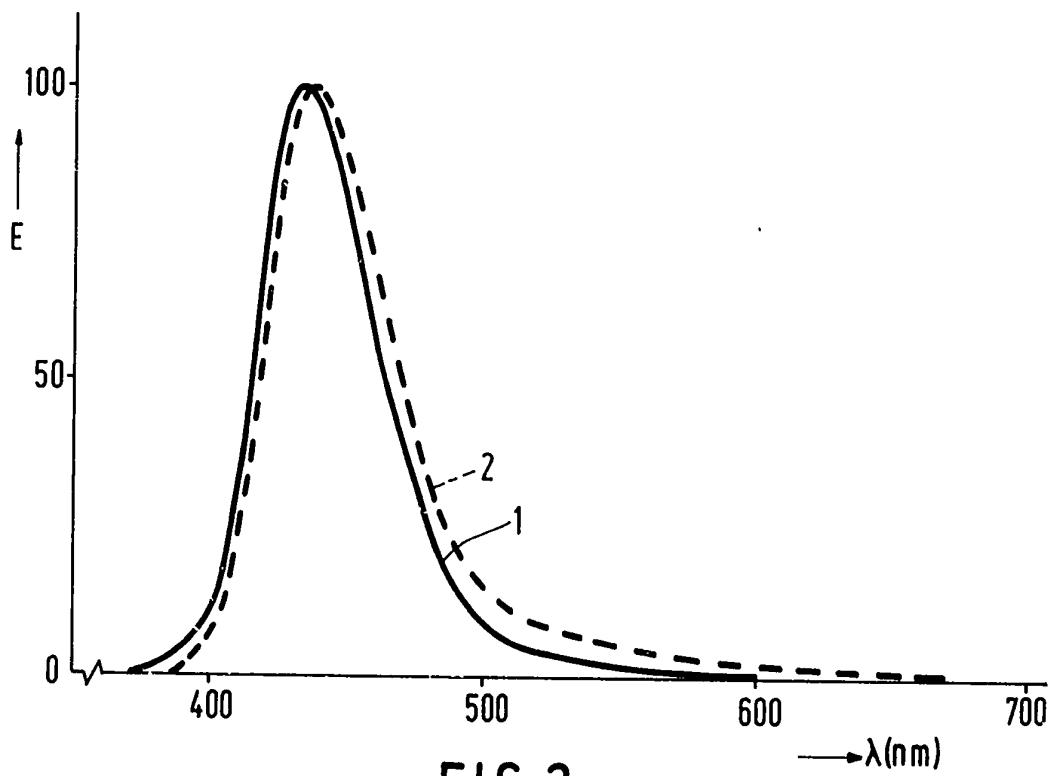


FIG. 2