



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

247082
(11) (B2)

(51) Int. Cl.⁴
C 09 K 11/81

(22) Přihlášeno 06 06 84

(21) (PV 4289-84)

(32) {31} {33} Právo přednosti od 07 06 83
(100201) Japonsko

(40) Zveřejněno 13 03 86

(45) Vydáno 15 08 88

(72)

Autor vynálezu

KIMURA YOSHIO, TERASHIMA KENJI, KANAGAWA, NIRA HISAMI,
KAWASAKI (Japonsko)

(73)

Majitel patentu

KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA, KAWASAKI (Japonsko)

(54) Luminofor

1

Vynález se týká luminiforu sestávajícího ze směsi luminiforů.

Je znám třívrcholový emisní systém jako jedna z metod zlepšení vlastností reprodukce barev bez obětování účinnosti zářivky. Podle tohoto systému jsou používány tři typy luminiforů s vrcholy při vlnových délkách kolem 450 nm, 540 nm a 610 nm. Poloviční šířky světelného emisního spektra těchto luminiforů jsou poměrně úzké. Modře vyzařující luminofor, mající vrchol světelného emisního spektra při vlnové délce kolem 450 nm, obsahuje luminofor z dvoj-
mocným europiem aktivovaného halogenborofosfátu, jako například luminofor z dvoj-
mocným europiem aktivovaného halogenborofosfátu strontnatého, hořečnatého, vápenatého, céritého.

Zeleně vyzařující luminofor, mající vrchol světelného emisního spektra při vlnové délce kolem 540 nm, obsahuje luminofor z cerem a terbiem aktivovaného silikofosfátu, jako například z cerem a terbiem aktivovaného silikofosfátu lanthanitého, nebo luminofor z cerem a terbiem aktivovaného fosfátu, jako například z cerem a terbiem aktivovaného fosfátu lanthanitého.

Červeně vyzařující luminofor, mající vrchol světelného emisního spektra při vlnové délce kolem 610 nm, obsahuje luminofor

2

z europiem aktivovaného kysličníku yttritěho.

Jiný třívrcholový emisní systém je popsán v japonském patentovém spise (Kokai) č. 57-128 778. Tato zářivka používá kombinaci (Ba, Mg, Eu) O₂.bAl₂O₃ jako modře vyzařujícího luminoforu, MgO . B₂O₃ : Ce, Tb jako zeleně vyzařujícího luminoforu a (Y, Eu)₂O₃ jako červeně vyzařujícího luminoforu.

Průměr zářivky byl nedávno zmenšen ke zlepšení světelné účinnosti za nižší náklady. Povšechně vzato, když je zmenšen průměr zářivky, je zvětšeno zatížení stěn trubice. Koncové části zářivky jsou zčernalé, což má za následek takzvaný jev černání. Když se vyskytuje jev černání v zářivce, je zmenšen jas zářivky.

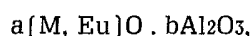
V zářivce obvyklého třívrcholového emisního typu, mající modře, zeleně a červeně vyzařující luminofory, se vyskytuje jev černání typicky tehdy, když je používána zářivka mající průměr 26 mm nebo menší, což má za následek špatný vzhled a slabší jas zářivky.

Vynález byl vyvinut k překonání výše popsaných nevýhod a má za úkol získat zářivku s vysokou produkční hodnotou značným omezením zčernání na koncových částech zářivky.

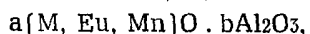
Byly provedeny rozmanité typy pokusů k dosažení výše uvedeného úkolu a bylo shledáno, že jev černání byl značně omezen dokonce i tehdy, když průměr trubice byl 26 mm nebo menší v zářivce třívrcholového emisního typu, kde byl použit alespoň jeden luminofoz z dvojmocným europiem aktivovaného hlinitanu a luminofoz z dvojmocným manganem aktivovaného hlinitanu místo běžného luminofozu z dvojmocným europiem aktivovaného halogenoborofosfátu jako modře vyzařující luminofoz v kombinaci s obvyklými zeleně a červeně vyzařujícími luminofozy. Vynález je založen na tomto objevu.

Luminofozy použité podle vynálezu, jsou odborníkům všechny známy a jsou vystaveny jevu černání pouze tehdy, když jsou používány odděleně. Když jsou však tyto luminofozy použity v kombinaci, snižuje se jev černání do té míry, jež by nemohla být očekávána v případě jejich odděleného použití. Snižování jevu černání je založeno na účinku získaném kombinací luminofozů různých typů.

Modře vyzařující luminofoz použitý podle vynálezu, sestává v podstatě z alespoň jednoho luminofozu z dvojmocným europiem aktivovaného hlinitanu a luminofozu z dvojmocným europiem a manganem koaktivovaného hlinitanu, přičemž luminofoz z dvojmocným europiem aktivovaného hlinitanu má obecný vzorec

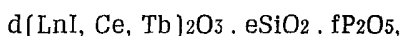


kde M je alespoň jeden z prvků zinku (Zn), hořčíku (Mg), vápníku (Ca), stroncia (Sr), barya (Ba), lithia (Li), rubidia (Rb) a cesia (Cs) a ani a ani b není nula, a luminofoz z dvojmocným europiem a manganem koaktivovaného hlinitanu má obecný vzorec

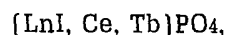


kde M, a, b mají stejný význam, jak je definováno v předešlém vzorci. Tento modře vyzařující luminofoz je popsán v japonských patentových spisech č. 56-152 882, 56-152 883 a 56-52 072.

Zeleně vyzařující luminofoz sestává v podstatě z alespoň jednoho luminofozu z cerem a terbiem koaktivovaného silikofosfátu vzácné zeminy a luminofozu z cerem a terbiem koaktivovaného fosfátu vzácné zeminy, přičemž luminofoz z cerem a terbiem koaktivovaného silikofosfátu vzácné zeminy má obecný vzorec

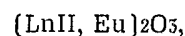


kde LnI je alespoň jeden z prvků yttria (Y), lanthanu (La), gadolinia (Gd), lutecia (Lu) a samaria (Sm), a d, e, f není nula, a luminofoz z cerem a terbiem koaktivovaného fosfátu vzácné zeminy má obecný vzorec



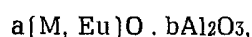
kde LnI má stejný význam, jak je definováno v předešlém vzorci.

Červeně vyzařující luminofoz sestává v podstatě z europiem aktivovaného kysličníku vzácné zeminy, mající obecný vzorec

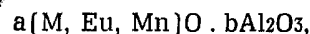


kde LnII je alespoň jeden z prvků yttria (Y), lanthanu (La), gadolinia (Gd), ceru (Ce), terbia (Tb) a samaria (Sm).

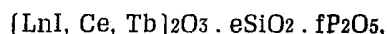
Předmětem předloženého vynálezu je luminofoz vyznačený tím, že sestává z 0,1 až 40 % hmot. modře vyzařujícího luminofozu sestávajícího z alespoň jednoho dvojmocným europiem aktivovaného hlinitanu obecného vzorce



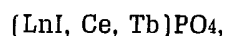
kde M je alespoň jeden z prvků vybraných ze skupiny zahrnující zinek, hořčík, vápník, stroncium, baryum, lithium, rubidium a cesium a a > 0, b > 0, přičemž $0,2 < a/b < 1,5$, a dvojmocným europiem a manganem koaktivovaného hlinitanu obecného vzorce



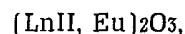
kde M, a a b mají výše uvedený význam, 20 až 73 % hmot. zeleně vyzařujícího luminofozu sestávajícího z alespoň jednoho cerem a terbiem koaktivovaného silikofosfátu vzácné zeminy obecného vzorce



kde LnI je alespoň jeden z prvků vybraných ze skupiny zahrnující yttrium, lanthan, gadolinium, lutecium a samarium a $0 < e + f < 1,35$ a cerem a terbiem koaktivovaného fosfátu vzácné zeminy obecného vzorce



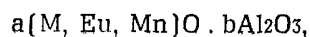
kde LnI má výše uvedený význam, a 5 až 65 % hmot. červeně vyzařujícího luminofozu sestávajícího z europiem aktivovaného kysličníku vzácné zeminy obecného vzorce



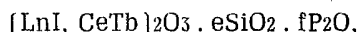
kde LnII je alespoň jeden z prvků vybraných ze skupiny zahrnující yttrium, lanthan, gadolinium, cer, terbium a samarium, přičemž celková hmotnost jednotlivých luminofozů je 100 % hmot.

Zvlášť výhodná kombinace luminofozů má složení:

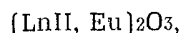
modře vyzařující luminofoz vzorce



zeleně vyzařující luminofor vzorce



a červeně vyzařující luminofor vzorce



Touto kombinací je minimalizován jev černání a získá se jasně fluoreskující zářivka.

Zářivka s luminoforem podle vynálezu snižuje černání v koncových částech zářivky třívrcholového emisního typu.

Vynález bude nyní popsán podle připojeného výkresu, jenž znázorňuje graficky světelné emisní spektrum v počátečním stavu zapnutí zářivky podle jednoho provedení vynálezu.

Zčernání trubcových konců představuje takzvaný jev černání v koncových částech zářivky, zatímco je zapojena, čímž je degradován vnější vzhled zářivky a tím snížena její hodnota.

K černání konců trubice dochází tehdy, když je v trubici aktivován plyn k vytváření výboje. Zčernání konců trubice se liší podle materiálu vyzařovaného z luminoforů a katody nebo druhu plynu utěsněného v trubici. Zčernalé části se však vyskytují vždy v sousedství elektrod.

Pro vyhodnocení koncového zčernání trubice odřízne se předem určená zčernalá část tak, aby zahrnovala sklo trubice a luminoforovou clonu, a měří se propustnost viditelného světla u zčernalé části. Když zčernání vzrůstá, je snížena propustnost viditelného světla.

Zčernalá část zářivky 40 W s průměrem trubice 25 mm, mající luminofor, jak již výše popsáno, je podrobena měření propustnosti viditelného světla. Propustnost viditelného světla zářivky podle vynálezu je porovnávána s propustností mající luminofor z dvojmocnoporovnávací mající luminofor z dvojmocným europiem aktivovaného halogenoborofosfátu stroncia, vápníku, hořčíku a ceru.

V tomto případě, když je propustnost viditelného světla zářivky dána jako 100 %, propustnost viditelného světla porovnávací zářivky podle vynálezu je 115 %. Stupeň zčernání zářivky podle vynálezu je snížen o 15 %. Měření zčernání konců trubice musí být prováděno po poměrně dlouhém časovém údobí provozu zářivky. Zářivka 40 W podle vynálezu a běžná zářivka byly zapojovány po dobu 1 500 hodin se 130% zatížením.

Zčernalé části, tj. část mezi polohou vzdálenou o 30 mm od konce zářivky a polohou vzdálenou o 45 mm od téhož konce zářivky v podélném směru zářivky, mající délku 15 mm a šířku 15 mm jednotlivě jsou odříznuty od zářivek. Tyto zčernalé části 15 x 15 mm jsou dány jako vzorky. Propustnosti viditelného světla u těchto vzorků

byly měřeny Beckmannovým přístrojem pro měření propustnosti.

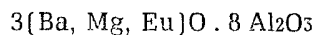
Při použití zářivky třívrcholového emisního typu jako zářivky s vlastností vysoké reprodukce barev v praxi, je index průměrné reprodukce barev (Ra) 90 nebo více a výkonnost zářivky je 80 lm/W nebo více.

K jednotlivým modře, zeleně a červeně vyzařujícím luminoforům lze přidávat v malých dávkách alkalický kov, kysličník boru, kysličník galia nebo podobně. Luminofoxy s takovými přísadami mohou být používány k získávání stejného účinku jako ve výše uvedeném provedení.

Vynález bude nyní popsán podrobně na příkladech.

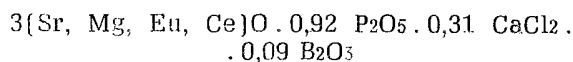
Příklad 1

Luminofor z dvojmocným europiem aktivovaného hlinitanu barnatohořečnatého vzorce



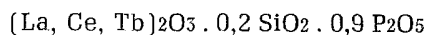
se použije jako modře vyzařující luminofor. Tento luminofor se označuje dále jako luminofor (A). Luminofor (A) má úzké světelné emisní spektrum s vrcholem při vlnové délce 452 nm a je vhodný jako modře vyzařující luminofor třívrcholového emisního typu.

Pro porovnávací zářivku se použije luminofor z dvojmocným europiem aktivovaného halogenoborofosfátu stroncia, hořčíku a ceru, vzorce



jako modře vyzařující luminofor. Tento luminofor se označuje dále jako luminofor (B).

11 hmot. % luminoforu (A) jako modře vyzařujícího luminoforu, 67 hmot. % luminoforu z cerem a terbiem koaktivovaného silikofosfátu lanthanitého vzorce



jako zeleně vyzařujícího luminoforu, a 22 hmot. % luminoforu z europiem aktivovaného kysličníku yttritěho jako červeně vyzařujícího luminoforu bylo použito k přípravě zářivky 40 W 5 000-K mající průměr trubice 25 mm podle příkladu 1 konvenční metodou. Tato zářivka byla zapojena po dobu 1 500 hodin a potom byla podrobena měření propustnosti viditelného světla.

Na druhé straně bylo použito luminoforů (B) jako modře vyzařující luminofor, luminofor z cerem a terbiem koaktivovaného silikofosfátu lanthanitého jako zeleně vyzařující luminofor a luminofor z europiem aktivovaného kysličníku yttritěho jako červeně vyzařující luminofor k přípravě po-

rovnávací zářivky 40 W 5 000 K mající průměr trubice 25 mm.

Rozdělení světelného emisního spektra zářivky podle příkladu 1 je znázorněno na výkresu v počátečním údobí zapnutí. Propustnost viditelného světla u porovnávací zářivky činila 100 % a u zářivky podle příkladu 1 činila 115 %, tudíž se zmenšením jevu černání o 15 %.

Dále ještě byly výše uvedené luminofory použity jednotlivě k přípravě podobných zářivek, a tyto zářivky byly zapojeny po dobu 1 500 hodin. Propustnosti viditelného světla u těchto zářivek obsahujících:

luminofor (A),
luminofor (B),
luminofor $(La, Ce, Tb)_2O_3 \cdot 0,2 SiO_2 \cdot 0,9 P_2O_5$,
jakož i luminofor $(Y, Eu)_2O_3$,

činily jednotlivě 92 %, 90 %, 104 % a 101 procent.

Dále ještě jako jiný porovnávací příklad byly použity k přípravě zářivky stejné modře a červeně vyzařující luminofory, jako v příkladu 1, spolu s $MgO \cdot B_2O_3 : Ce, Tb$ jako zeleně vyzařujícím luminoforem. Tato zářivka byla zapojena po dobu 1 500 hodin a její propustnost viditelného světla byla naměřena v hodnotě 99 %.

Teoreticky je propustnost viditelného světla u zářivky třívrcholového emisního typu očekávána v hodnotě 102 % jako nej-

lepší z propustností viditelného světla u měřených jednotlivých luminoforů a obsahů luminoforů. V praxi je však viditelná propustnost světla v příkladu 1 získána v hodnotě 115 %. Toto je způsobeno kombinovaným účinkem luminoforů.

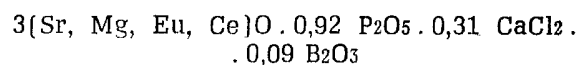
Průměrný index (Ra) reprodukce barev v počátečním údobí zapnutí činí 84, a výkonnost zářivky činí 90 lm/W.

Výše uvedené výsledky jsou shrnuty v následující tabulce.

Příklady 2 až 7

Kombinace luminoforů byla měněna v rámci jejich obsahů podle vynálezu, zářivky v příkladech 2 až 7 byly připravovány podle téže metody jako v příkladu 1.

V zářivkách jako porovnávacích příkladech byl použit luminofor



jako modře vyzařující luminofor. Ostatní podmínky byly stejné jako v příslušných příkladech. Propustnosti viditelného světla, průměrné indexy reprodukce barev a výkonnosti zářivek z příkladů 2 až 7 jsou znázorněny v tabulce. Nutno vzít v úvahu, že propustnosti viditelného světla jsou dány se zřetelem k 100% propustnosti viditelného světla porovnávacích příkladů.

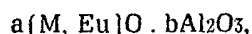
Tabulka

příklad	složení luminoforu	obsah hmot. %	propust- nosti viditel- ného světla { % }	průměrný index reproduk- ce barev { Ra }	výkonnost zářivky { lm/W }
	2	3	4	5	6
1	$3(Ba, Mg, Eu)O \cdot 8 Al_2O_3$ $(La, Ce, Tb)_2O_3 \cdot 0,2 SiO_2 \cdot 0,9 P_2O_5$ $(Y, Eu)_2O_3$	11 67 22	115	84	90
2	$3(Ba, Mg, Eu, Mn)O \cdot 8 Al_2O_3$ $(La, Ce, Tb, Gd)_2O_3 \cdot 0,3 SiO_2 \cdot 0,85 P_2O_5$ $(Y, Eu, Tb)_2O_3$	10 66 24	110	86	87
3	$2,8(Ba, Mg, Zn, Eu, Mn)O \cdot 8 Al_2O_3$ $(La, Ce, Tb)PO_4$ $(Y, Eu, Sm)_2O_3$	10 70 20	104	86	84
4	$2,8(Ba, Mg, Eu)O \cdot 0,798 Al_2O_3 \cdot 0,02 B_2O_3$ $(La, Ce, Tb, Lu)_2O_3 \cdot 0,2 SiO_2 \cdot 0,9 P_2O_5$ $(Y, Eu)_2O_3$	14 65 21	113	84	89

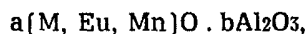
9			10		
příklad	složení luminoforu	obsah hmot. %	propust- nosti viditel- ného světla (%)	průměrný index reproduk- ce barev (Ra)	výkonnost zářivky (lm/W)
1	2	3	4	5	6
5	3(Ba, Mg, Ca, Li, Eu)O . 8 Al ₂ O ₃ (La, Ce, Tb, Y) ₂ O ₃ . 0,24 SiO ₂ . . 0,88 P ₂ O ₅ (Y, Eu, La) ₂ O ₃	16 60 24	113	85	83
6	3(Ba, Mg, Zn, Rb, Eu, Mn)O . . 8 Al ₂ O ₃ (La, Ce, Tb, Sm) ₂ O ₃ . 0,26 SiO ₂ . . 0,87 P ₂ O ₅ (Y, Eu, Ce) ₂ O ₃	20 54 26	112	86	85
7	3(Ba, Mg, Sr, Cs, Eu)O . 8 Al ₂ O ₃ (La, Ce, Tb)PO ₄ (Y, Eu, Gd) ₂ O ₃	23 54 23	106	84	87

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

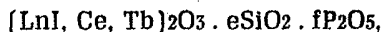
Luminofor vyznačený tím, že sestává z 0,1 až 40 % hmot. modře vyzařujícího luminoforu sestávajícího z alespoň jednoho dvojmocným europiem aktivovaného hlinitanu obecného vzorce



kde M je alespoň jeden z prvků vybraných ze skupiny zahrnující zinek, hořčík, vápník, stroncium, baryum, lithium, rubidium a cesium a $a > 0$, $b > 0$, přičemž $0,2 < a/b < 1,5$, a dvojmocným europiem a manganem koaktivovaného hlinitanu obecného vzorce



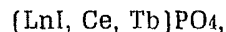
kde M, a a b mají výše uvedený význam, 20 až 73 % hmot. zeleně vyzařujícího luminoforu sestávajícího z alespoň jednoho cerem a terbiem koaktivovaného silikofosfátu vzácné zeminy obecného vzorce



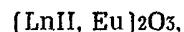
kde LnI je alespoň jeden z prvků vybraných ze skupiny zahrnující yttrium, lanthan, gadolinium, lutecium a samarium a

$$0 < e + f < 1,35$$

a cerem a terbiem koaktivovaného fosfátu vzácné zeminy obecného vzorce



kde LnI má výše uvedený význam, a 5 až 65 % hmot. červeně vyzařujícího luminoforu sestávajícího z europiem aktivovaného kyslíčnicku vzácné zeminy obecného vzorce



kde LnII je alespoň jeden z prvků vybraných ze skupiny zahrnující yttrium, lanthan, gadolinium, cer, terbium a samarium, přičemž celková hmotnost jednotlivých luminoforů je 100 % hmotnostních.

247082

