



Warszawa, dnia 14 kwietnia 1950 r.

H01; 61/44



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 33795

Kl. 21 f, 83/03

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken
(Eindhoven, Niderlandy)

Lampa wyładowcza z jednym materiałem luminezującym lub większą liczbą takich materiałów i sposób otrzymywania takiego materiału

Udzielono z mocą od dnia 30 grudnia 1947 r.

Pierwszeństwo: 1 maja 1945 r. (Belgia)

Wynalazek dotyczy lamp wyładowczych z materiałem luminezującym oraz sposobu wytwarzania takiego materiału.

W patencie holenderskim nr. 68219 zaproponowano stosowanie w lampach wyładowczych materiału luminezującego, który jest utworzony z tlenku magnezu, dwutlenku krzemu i dwutlenku tytanu, przy czym podano określone stosunki tych trzech tlenków. Materiał taki luminezuje w barwie niebieskiej, gdy trafiają nań elektrony, i daje dużą wydajność przy przetwarzaniu energii uderzających elektronów na niebieskie światło.

W patencie polskim nr 33654 opisana została lampa wyładowcza z materiałem luminezującym, który jest utworzony z dwutlenku krzemu, dwutlenku tytanu i z jednego lub więcej tlenków wapnia, strontu, kadmu, sodu albo litu ewentualnie łącznie z tlenkiem magnezu. Tamże zostały podane określone stosunki tych tlenków. Materiały te luminezuja w barwie niebieskiej, gdy trafiają na nie elektrony lub krótkofalowe promienie pozafioletowe.

Poza tym są znane inne materiały luminezujące, które zawierają tytan lub dwutlenek tytanu.

Wynalazek dotyczy również zastosowania materiałów luminezujących, które umożliwiają przetworzenie energii elektronów lub krótkofalowych promieni pozafioletowych w światło od barwy niebieskiej do zielonej. Usiłowania idą mianowicie w tym kierunku by zwiększyć liczbę tych materiałów, przez co można dla określonego celu wybierać spośród większej liczby materiałów, przy czym dają się doskonale zastosować specjalne właściwości wybranego materiału bez konieczności wprowadzania jednej lub więcej niepożądanych luminescencji.

Lampa wyładowcza według wynalazku zawiera jeden lub więcej materiałów luminezujących, które są utworzone z dwutlenku tytanu, jednego lub więcej tlenków cyrkonu, hafnu, toru, germanu lub cyny ewentualnie razem z tlenkami zasadowymi i kwaśnymi.

Zasadowe tlenki, które mogą być użyte w materiałach luminezujących, są to tlenki sodu, po-

tasu, rubidu, ceru, litu, baru, wapnia, strontu, magnezu, berylu i cynku. Tlenki kwaśne natomiast są to np. SO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 i SiO_2 .

Ilość tlenku tytanu jest celowo tak dobrana, że wynosi najmniej 0,001% molowych, a najwyżej 50% molowych sumy ilości tlenków tytanu, cyrkonu, hafnu, toru, krzemu, germanu i cyny. Materiały, w których tlenki te są dobrane w takim stosunku, wykazują mianowicie największą wydajność przy przetwarzaniu energii uderzających promieni lub elektronów w światło.

Jako przykład lamp wyładowczych należy wspomnieć lampy Brauna i lampy wyładowcze z parą rtęci. W lampach pierwszej grupy świecenie jest wywołane przez elektrony, a w drugich — przez promienie pozafioletowe.

W lampach według wynalazku stosuje się tytan czterowartościowy, który w siatce krystalograficznej materiału zastępuje częściowo atomy wspomnianych pierwiastków (cyrkonu, hafnu, toru, krzemu, germanu lub cyny). W ten sposób istniejąca w materiale ilość tytanu może być znacznie większa niż zwykle stosowana w aktywatorach materiału luminezującego.

Np. w jednej lampie według wynalazku są użyte materiały podane poniżej.

1. Tlenek cyrkonu, aktywowany 0,001 — 10% TiO_2 . Emisja w barwie matowozielonej, maksymalna przy 4700 Å. Uderzenie promieniami pozafioletowymi o długości fali 3850 Å i mniejszej oraz promieniami katodowymi.
2. Cynian magnezu, aktywowany tytaniumem magnezu ($MgSnO_4$ — Mg_2TiO_4). Emisja w barwie niebieskiej, maksymalna przy 4480 Å. Uderzenie promieniami katodowymi i promieniami pozafioletowymi o długości fali poniżej 2800 Å.
3. Cyrkonian wapnia ($CaZrO_3$), aktywowany tytaniumem wapnia. Emisja w barwie niebieskiej. Uderzenie promieniami pozafioletowymi o długości fali 2700 Å i mniejszej oraz promieniami katodowymi.
4. Fosforan cyrkonu (ZrP_2O_7), aktywowany fosforanem tytanu. Emisja w barwie niebieskiej. Uderzenie promieniami pozafioletowymi o długości fali 2537 Å i mniejszej oraz promieniami katodowymi.

W przeciwieństwie do znanych już materiałów, materiały luminezujące, stosowane w lampie wyładowczej według wynalazku, mają tę zaletę, że można w nich dowolnie zmieniać spektralny rozdział emisji wewnątrz określonych granic, przez co można wybrać materiał, który najbardziej odpowiada określonemu celowi. Gdy w lampach wyładowczych używa się materiałów luminezujących, w których wytwarza się promienio-

wanie pozafioletowe, to świecenie jest w głównych zarysach wywołane przez promieniowanie o długości fali mniejszej niż 3000 Å.

*W lampie według wynalazku materiały luminezujące, które mają być zastosowane mogą być zmieszane z materiałami luminezującymi, których emisja leży w innej części widma, a które wysyłają np. światło czerwone.

W jednym sposobie według wynalazku, mieszanka jednego lub więcej tlenków cyrkonu, hafnu, toru, germanu lub cyny z tlenkami kwaśnymi albo zasadowymi, jak wyżej wspomniane, jest łącznie z tlenkiem tytanu, w otoczeniu nie redukującym, ogrzewana w takiej temperaturze, że części składowe dyfundują lub reagują jedna z drugą. Zamiast tlenków mogą być użyte związki, z których tlenki powstają przez ogrzanie. Takimi związkami są np. węglany, azotany i ociany.

Podane niżej przykłady wykonania sposobu według wynalazku objaśniają jak otrzymuje się niektóre materiały luminezujące.

Przykład I. 40 g tlenochloru cyrkonu rozpuszcza się w rozcieńczonym kwasie solnym. Do otrzymanego roztworu dodaje się 1,5 cm³ roztworu czterochloru tytanu, odpowiadającego zawartości 10 mg TiO_2 na cm³. Do roztworu dodaje się wówczas amoniak w nadmiarze, przy czym powstaje osad. Osad odfiltrowuje się, suszy i ogrzewa w temperaturze 1300° C w ciągu jednej godziny w atmosferze utleniającej. Powstaje produkt, który świeci przy naświetlaniu go promieniami pozafioletowymi.

Przykład II. W rozcieńczonym kwasie solnym rozpuszcza się 31,9 g tlenochloru cyrkonu i 10,0 g węgla wapnia. Do roztworu dodaje się 8 cm³ roztworu czterochloru tytanu (10 mg TiO_2 na cm³). Przez dodanie amoniaku w nadmiarze wytwarza się osad, który po odfiltrowaniu, wysuszeniu i dwugodzinnym ogrzewaniu w temperaturze 1300° C w atmosferze utleniającej daje produkt, który pod działaniem promieni pozafioletowych i elektronów luminezuje w barwie ciemnoniebieskiej.

Przykład III. 40 g tlenku magnezu rozpuszcza się w rozcieńczonym kwasie solnym. Do tego roztworu dodaje się roztworu 170 g $SnCl_2$ i 800 cm³ roztworu czterochloru tytanu (10 mg TiO_2 na cm³). Po dodaniu nadmiaru amoniaku powstaje osad, który filtruje się i suszy. Suchy materiał podgrzewa się najpierw w temperaturze 600° C a potem przez 1 — 2 godziny wyższa w temperaturze 1250° C w atmosferze utleniającej. Powstający produkt luminezuje w barwie białoniebieskiej przy naświetlaniu krótkofalowymi promieniami pozafioletowymi lub elektronami.

Zastrzeżenia patentowe

1. Lampa wyładowcza z jednym materiałem luminezującym lub większą liczbą takich materiałów, znamieną tym, że materiał lub materiały są utworzone z dwutlenku tytanu, jednego lub więcej tlenków cyrkonu, hafnu, toru, germanu lub cyny ewentualnie łącznie z tlenkami kwaśnymi lub zasadowymi.
2. Lampa wyładowcza według zastrz. 1, znamieną tym, że kwaśne tlenki składają się z trójtlenku siarki, trójtlenku boru, pięciotlenku fosforu lub dwutlenku krzemu.
2. Lampa wyładowcza według zastrz. 1, znamieną tym, że tlenki zasadowe są utworzone z jednego lub więcej tlenków sodu, potasu, rubidu, cezu, litu, baru, wapnia, strontu, magnezu, berylu lub cynku.
4. Lampa wyładowcza według zastrz. 1 — 3,

znamieną tym, że ilość dwutlenku tytanu wynosi najmniej 0,001% molowych, a najwyżej 50% molowych sumy ilości tlenku tytanu, cyrkonu, hafnu, toru, krzemu, germanu lub cyny.

5. Sposób otrzymywania materiału luminezującego, stosowanego w lampie wyładowczej według zastrz. 1 — 4, znamieny tym, że w środowisku nie redukującym podgrzewa się mieszaninę dwutlenku tytanu, jednego lub więcej tlenków cyrkonu, hafnu, toru, germanu lub cyny i jednego lub więcej tlenków kwaśnych lub zasadowych albo też mieszaninę związków, z których przez ogrzanie powstają te tlenki.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken

Zastępca: inż. W. Zakrzewski
rzecznik patentowy