



Patent dodatkowy
do patentu _____

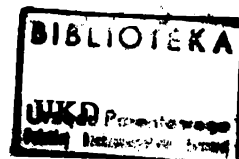
Zgłoszono: 09.VIII.1965 (P 110 410)

Pierwszeństwo: 11.VIII.1964 Holandia

Opublikowano: 1.VI.1970

Kl. 22 f, 15

MKP C 09 k 1/66



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

Luminofor

1

Przedmiotem wynalazku jest luminofor przeznaczony do zastosowania w lampach elektronopromieniowych, w lampach o wyładowaniu w gazie do ekranów rentgenowskich i laserów.

Luminofor ten stosować można do wielu dziedzin, 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 wyładowczych wysokociśnieniowych, ekran luminescencyjny jest umieszczony w takim miejscu, w którym temperatura w czasie pracy jest bardzo wysoka, na przykład 300° do 600°C. Pożądanym jest także, aby przy tych wysokich temperaturach wypromieniowanie światła z ekranu luminescencyjnego było duże.

Znaczna liczba znanych luminoforów nie odpowiada tym wymaganiom. W temperaturze otoczenia mają one wprawdzie dobrą skuteczność świetlną ale spada ona znacznie ze wzrostem temperatury, szczególnie powyżej 100°C. Niektóre ze znanych luminoforów o czerwonej luminescencji, które wykazują korzystną zależność od temperatury, stanowią fluorogermaniany magnezu aktywowane manganem oraz aktywowane manganem arseniany magnezu zawierające lit. Znane są również luminoformy o zielonej luminescencji, które składają się z boranów wapnia, strontu,

2

baru lub kadmu aktywowanych 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 mieszany boran co najmniej jednego metalu ziem alkalicznych jak wapń, stront, bar lub magnez i co najmniej jednego metalu alkalicznego jak lit, sód, potas, który to boran jest aktywowany terbem lub terbem i gadolinem, przy czym stosunek ogólnej ilości atomów metali ziem alkalicznych i metali alkalicznych łącznie do ilości trójtlenku boru zawarty jest między 4:1 i 1:2 i ogólna ilość aktywatora wynosi od 0,02 do 0,04 gramoatomu na mol trójtlenku boru.

Stosunek zaś między liczbą atomów metali ziem alkalicznych i liczbą atomów metali alkalicznych zawarty jest między 10:1 i 1:3. Luminescencyjny boran, który wchodzi w skład luminoforu według wynalazku wytwarza zieloną luminescencję; przy dokładnym badaniu okazuje się, że zielone światło składa się z emisji ograniczonej do pewnej liczby zakresów fal długich widma. Maksyma tych ograniczonych zakresów długości fali znajdują się przy różnych długościach fal. Najwyższa wartość emisji występuje przy długości fali około 545 mμ. Wskutek wyraźnej zielonej barwy wysyłanego

promieniowania luminoforesy według wynalazku, zawierające boran, w małym stopniu nadają się do powszechnego oświetlenia. Jednak mogą one znaleźć zastosowanie w mieszaninie z innymi materiałami luminescencyjnymi, które wysyłają promieniowanie w innej części widma, tak, że w połączeniu z zieloną emisją boranu według wynalazku powstaje praktycznie białe światło.

Zastosowanie luminoforu ma miejsce przede wszystkim tam, gdzie wymagane jest promieniowanie w bardzo ograniczonym zakresie długości fali, 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 światła, które stanowi kombinację wysokociśnieniowej lampy wyładowczej (jarznik), wypełnionej parami rtęci otoczonej bańką, na której jest naniesiony luminofor. Znanym jest, iż w takich lampach znaczna część doprowadzonej energii jest przez lampę wypromieniana w postaci energii cieplnej. Na skutek tego wzrasta temperatura bańki lampy, która otacza jarznik. W zależności od wielkości tej bańki i od zużycia prądu przez jarznik, temperatura ta wynosi zazwyczaj od 300°C do 600°C. Im mniejsza jest bańka, tym wyższa jest temperatura przy jednakowym zużyciu prądu. Przy małych bańkach należy stosować luminofor o mniejszej zależności od temperatury, niż przy bańkach o większych średnicach. Lampy z luminoforem według wynalazku, nie nadają się do powszechnego oświetlenia, gdyż wchodzący w skład luminoforu boran wysyła 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 naświetlania roślin. Lampy te są tam 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 boru, ponieważ w tym przypadku jest osiągana największa skuteczność świetlna. Zastosowanie gadolinu daje tę korzyść, że może być zmniejszony dodatek terbu. Duża ilość terbu powoduje niekorzystne efekty. Przy dodawaniu gadolinu można osiągnąć dalsze zwiększenie skuteczności świetlnej. Barwa wysyłanego promieniowania praktycznie nie zmienia się przez jego dodanie. Widocznie gadolin powoduje przeniesienie energii na terb. Dodatkowa korzyść stosowania gadolinu polega na obniżeniu kosztów wytwarzania luminoforu, gdyż gadolin jest znacznie tańszy niż terb. Ilość gadolinu leży najkorzystniej w granicach 0,05 do 0,25 gramoatomu na mol trójtlenku boru.

W tabelach 1 i 2 podana jest pewna liczba przykładowych mieszanin składających się z węglanów metali ziem alkalicznych, z których przez ogrzewanie z aktywatorami dodawanymi przeważnie w postaci tlenków, powstaje luminofor według wynalazku. W tabelach podana jest ilość zastosowanego aktywatora w gramoatomach i względna skuteczność świetlna w temperaturze 25°C, oraz skuteczność świetlna w procentach w temperaturze 400°C względnie 500°C w stosunku do wydajności w temperaturze 25°C. Skuteczność świetlna przy 25°C była mierzona w porównaniu z wzorcowym proszkiem luminescencyjnym, który powstał z aktywowanej manganem i antymonem mieszaniny fosforanu wapniowo-chlorowcowego z dodatkiem w takiej ilości węglanu wapniowego, aby skuteczność świetlna została podniesiona do 54 procent pierwotnej skuteczności fosforanu wapniowo-chlorowcowego. Wszystkie pomiary zostały przeprowadzone przy pobudzeniu luminoforu według wynalazku promieniowaniem o długości fali 253,7 mμ.

Tablica 1

Ilość poszczególnych składników luminoforów wyrażonych w gramoatomach/mol											Wzgl. skut. świetlna w temp. 25°C	Skuteczność świetlna w % w stosunku do skuteczności w temp. 25°C	
CaCO ₃	SrCO ₃	BaCO ₃	MgCO ₃	Li ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃	B ₂ O ₃	Tb	Cd		25°C	w temp. 400°C	w temp. 500°C
1,82				0,91			1,00	0,06			58	115	104
1,82					0,91		1,00	0,06	0,06		144	80	58
1,88						0,94	1,00	0,06			75	65	34
		1,88		0,94			1,00	0,06			65	99	81
			1,88		0,94		1,00	0,06			136	81	70
1,63			0,25		0,94		1,00	0,06			172	88	74
1,88				0,47		0,47	1,00	0,06			152	89	97
1,88				0,31	0,31	0,31	1,00	0,06			171	83	91
0,54					0,27		1,00	0,06			40	135	139
1,22						0,61	1,00	0,06			103	95	83
1,22					0,61		1,00	0,06			94	137	136
1,82					0,91		1,00	0,12			197	90	82
1,70					0,85		1,00	0,23			192	80	60
1,44					0,72		1,00	0,49			128	87	77
1,67					0,835		1,00	0,015	0,12		118	70	47
	1,88				0,94		1,00	0,06			108	29	18

Tablica 2

Ilość poszczególnych składników luminoforów wyrażonych w gramoatomach/mol				Względna skuteczność świetlna w temperaturze 25°C
CaCO ₃	Na ₂ CO ₃	B ₂ O ₃	Tb	
2,70	0,12	1,00	0,96	56
2,58	0,24	1,00	0,06	74
2,34	0,48	1,00	0,06	107
2,10	0,72	1,00	0,06	169
1,98	0,84	1,00	0,06	183
1,86	0,96	1,00	0,06	195
1,74	1,08	1,00	0,06	202
1,62	1,20	1,00	0,06	225
1,41	1,41	1,00	0,06	186

Z tabel wynika, że pewne substancje wykazują w wyższych temperaturach większą skuteczność świetlną niż w temperaturze otoczenia. Z tabel wynika również, że skuteczność świetlna pewnych substancji w wyższych temperaturach stosunkowo szybko maleje, ponieważ niektóre substancje mają ją w temperaturze otoczenia bardzo wysoką, spadek ten nie oddziałuje zbyt ujemnie.

Poniżej opisany jest przykład sposobu wytwarzania luminoforu według wynalazku dla boranu wapniowo-litowego aktywowanego terbem i gadolinem, który wymieniony jest w pierwszym wierszu tablicy 1.

Przykład. Wytwarza się mieszaninę o następującym składzie:

3,64 gramów CaCO₃,
1,48 gramów Li₂CO₃,
2,50 gramów H₃BO₃,
0,23 gramów Tb₄O₇,
0,22 gramów Cd₂O₃.

Mieszanina ta jest ogrzewana w tyglu z materiału ceramicznego w temperaturze 600 do 700°C w celu usunięcia wody z H₃BO₃. Następnie ogrze-

wa się dalej przez 2 godziny na powietrzu aż do powstania właściwego luminoforu. W pewnych przypadkach pożądane jest, aby po ogrzewaniu, powstały produkt sproszkować i z powrotem ogrzewać dwie godziny na powietrzu.

W koniecznych przypadkach proces ten powtarza się. Ogrzewanie prowadzi się najkorzystniej w temperaturze leżącej nieco poniżej temperatury topnienia boranów. Mieszane borany innych metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych o składzie podanym w tablicach mogą być wytwarzane w odmienny odpowiednio opracowany sposób.

Zastrzeżenia patentowe

1. Luminofor **znamienny tym**, że zawiera mieszany boran co najmniej jednego metalu ziem alkalicznych jak wapń, stront, bar lub magnez i co najmniej jednego metalu alkalicznego jak lit, sód, lub potas, który jest aktywowany terbem lub terbem i gadolinem, przy czym stosunek ogólnej ilości atomów metali ziem alkalicznych i metali alkalicznych łącznie do ilości trójtlenku boru zawarty jest między 4:1 i 1:2 i ogólna ilość aktywatora wynosi 0,02 do 0,4 gramoatomu na mol trójtlenku boru.

2. Luminofor według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosunek między liczbą atomów metali ziem alkalicznych i liczbą atomów metali alkalicznych zawarty jest między 10:1 do 1:3.

3. Luminofor według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że ilość aktywatora wynosi od 0,03 do 0,3 gramoatomu na mol trójtlenku boru.

4. Luminofor według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że ilość gadolinu wynosi od 0,05 do 0,025 gramoatomu na mol trójtlenku boru.