



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 699 34 667 T2 2007.10.25

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 048 049 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 699 34 667.3

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/EP99/07021

(96) Europäisches Aktenzeichen: 99 970 782.1

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2000/024028

(86) PCT-Anmeldetag: 20.09.1999

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 27.04.2000

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 02.11.2000

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 03.01.2007

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 25.10.2007

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: H01J 29/20 (2006.01)

H01J 61/44 (2006.01)

C09K 11/85 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

98203514 19.10.1998 EP

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, NL

(73) Patentinhaber:

Koninklijke Philips Electronics N.V., Eindhoven,  
NL

(72) Erfinder:

WEGH, T., Rene, NL-5656 AA Eindhoven, NL;  
MEIJERINK, Andries, NL-5656 AA Eindhoven, NL

(74) Vertreter:

Volmer, G., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 52066 Aachen

(54) Bezeichnung: LUMINESZENTES MATERIAL

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung betrifft eine Entladungslampe, versehen mit einem Leuchtschirm mit einem Leuchtstoff, der ein Basisgitter aus einer anorganischen kristallinen Verbindung hat, welcher Stoff zumindest 1 Mol-% Gadolinium, zumindest 0,1 Mol-% eines aus der Gruppe der Übergangsmetalle und Seltener Erden gewählten Aktivators und zumindest 0,1 Mol-% eines Sensibilisators umfasst.

**[0002]** Ein Leuchtstoff dieser Art ist aus der niederländischen Patentanmeldung 186707 bekannt. Bei dem bekannten Leuchtstoff wird der Sensibilisator aus der Gruppe Blei, Antimon und Bismuth gewählt und der Aktivator aus der Gruppe Mangan, Terbium und Dysprosium. Die anorganische kristalline Verbindung und die Konzentrationen von Sensibilisator und Gadolinium sind so gewählt, dass, wenn in dem Stoff kein Aktivator vorhanden ist, sondern nur ein Sensibilisator und Gadolinium, der Stoff bei Anregung durch UV-Strahlung bei einer Wellenlänge von ungefähr 254 nm die charakteristische Linienemission von Gadolinium im Bereich von 310 nm bis 315 nm aufweist. Mit anderen Worten, bei Anregung des Stoffes findet ein Energietransfer vom Sensibilisator auf Gadolinium statt. Wenn, wie bei dem bekannten Leuchtstoff, der Stoff zusätzlich zu einem Sensibilisator und Gadolinium einen Aktivator umfasst, findet auch ein wirksamer Transfer von Energie von Gadolinium zum Aktivator statt, selbst bei einer relativ geringen Konzentration des Aktivators. Eine solche geringe Konzentration des Aktivators macht den Leuchtstoff relativ preiswert. Darüber hinaus tritt bei einer solchen geringen Konzentration des Aktivators wenig Konzentrationslöschung auf, sodass ein hoher Lichtstrom erhalten werden kann. Ein Nachteil des bekannten Leuchtstoffs ist jedoch, dass die Quantenausbeute dadurch, dass für jedes anregende UV-Photon nur ein sichtbares Photon erzeugt wird, begrenzt ist.

**[0003]** Der Erfindung liegt als Aufgabe zugrunde, einen Leuchtstoff zu schaffen, der eine relativ hohe Quantenausbeute aufweist.

**[0004]** Gemäß der Erfindung ist ein wie eingangs beschriebener Leuchtstoff daher dadurch gekennzeichnet, dass die Entladungslampe mit einem Xenon umfassenden, gasdichten Entladungsgefäß versehen ist, dass der Sensibilisator Erbium ist und dass der Stoff, wenn er nicht aktiviert, sondern nur sensibilisiert ist, bei Anregung durch UV-Strahlung bei einer Wellenlänge im Wellenlängenbereich von 100 nm bis 195 nm die charakteristische Linienemission von Gadolinium im Bereich von 310 nm bis 315 nm aufweist. Das Vorhandensein der charakteristischen Linienemission von Gadolinium, wenn der Stoff keinen Aktivator, sondern nur einen Sensibilisator und Gadolinium umfasst, bedeutet, dass bei Anregung Energie-

transfer von Erbium auf Gadolinium erfolgt.

**[0005]** Es hat sich gezeigt, dass, wenn ein Leuchtstoff, wie er in der erfindungsgemäßen Entladungslampe enthalten ist, mit UV-Strahlung von ungefähr 150 nm angeregt wird, sichtbares Licht sowohl von dem Aktivator erzeugt wird als auch von dem Sensibilisator. Dies ist ein Ergebnis der Tatsache, dass zumindest ein Teil der in dem Leuchtstoff vorhandenen  $\text{Er}^{3+}$ -Ionen, die ein UV-Photon absorbiert haben, die Anregungsenergie in zwei Schritten überträgt. Das  $^2\text{F}_{7/2}$ -Niveau, oder das  $4\text{f}^{10}\text{5d}$ -Niveau des  $\text{Er}^{3+}$ -Ions, wird durch die anregende Strahlung angeregt. Mit Hilfe von Resonanzenergietransfer wird ein Teil der Energie, die von dem  $\text{Er}^{3+}$ -Ion absorbiert worden ist, auf Gadolinium übertragen, so dass das  $^6\text{D}_J$ -Niveau oder das  $^6\text{I}_J$ -Niveau eines in der Umgebung des  $\text{Er}^{3+}$ -Ions liegenden  $\text{Gd}^{3+}$ -Ions angeregt wird. Die beim  $\text{Er}^{3+}$ -Ion verbleibende Energie wird vorwiegend dadurch übertragen, dass das  $\text{Er}^{3+}$ -Ion vom  $^4\text{S}_{3/2}$ -Niveau unter Emission eines grünen Photons in den Grundzustand zurückfällt. Die beim  $\text{Gd}^{3+}$ -Ion vorhandene Energie wird mit Hilfe von Energiemigration über eine Anzahl  $\text{Gd}^{3+}$ -Ionen zu einem Aktivator-Ion transportiert. Die Energie wird zu dem Aktivator-Ion übertragen, das anschließend unter Emission eines sichtbaren Photons in den Grundzustand zurückfällt. Da zumindest ein Teil der anregenden Photonen in zwei sichtbare Photonen umgewandelt wird, ist es möglich, mit einem erfindungsgemäßen Leuchtstoff eine Quantenausbeute von mehr 100% zu erhalten. Wegen des effizienten Energietransfers durch Gadolinium können die Konzentrationen des Sensibilisators und Aktivators so gewählt werden, dass die Sensibilisator-Ionen räumlich von den Aktivator-Ionen getrennt sind, sodass Löschung infolge von Kreuzrelaxation in Sensibilisator-Aktivatorpaaren verhindert wird und die Quantenausbeute relativ hoch ist.

**[0006]** Zufriedenstellende Ergebnisse sind für erfindungsgemäße Entladungslampen erhalten worden, bei denen der Aktivator ein oder mehrere der Elemente aus der Gruppe Mangan, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium und Thulium umfasst.

**[0007]** Vorzugsweise liegt die Konzentration von Erbium im Bereich von 0,1 Mol-% bis 5 Mol-%. und die Konzentration des Aktivators im Bereich von 0,1 Mol-% bis 1 Mol-%.

**[0008]** Zufriedenstellende Ergebnisse sind für erfindungsgemäße Entladungslampen erhalten worden, die zusätzlich zu Erbium, Gadolinium und dem (den) Aktivator(en) auch zumindest ein aus der Gruppe Yttrium, Scandium und Lanthan gewähltes Element umfassen. Diese drei Elemente sind relativ preiswert, sodass der Leuchtstoff bei Verwendung eines oder mehrerer dieser Elemente relativ preiswert sein kann. Es hat sich auch gezeigt, dass der Ort des Ma-

ximums der Absorptionsbande des Leuchtstoffs durch diese Elemente beeinflusst wird, sodass Hinzufügen eines oder mehrerer dieser Elemente es möglich macht, eine gute Überlappung der Absorptionsbande des Leuchtstoffs mit der Emissionsbande der Anregungsquelle zu erhalten. Es hat sich weiterhin gezeigt, dass das Vorhandensein von Fluor den Ort des  $4f^{10}5d$ -Niveaus des  $Er^{3+}$ -Ion in solcher Weise beeinflusst, dass ein günstiges Absorptionsverhalten des Leuchtstoffs erhalten wird.

**[0009]** Zufriedenstellende Ergebnisse sind für erfundungsgemäße Entladungslampen erhalten worden, bei denen das Basisgitter durch  $LiGdF_4$  gebildet ist, in welchem Gadolinium teilweise durch zumindest ein aus der Gruppe Yttrium, Scandium und Lanthan gewähltes Element ersetzt werden kann.

**[0010]** Diese und andere Aspekte der Erfindung werden anhand der nachfolgend beschriebenen Ausführungsbeispiele näher erläutert.

**[0011]** 0,140 Gramm  $ErF_3$ , 8,754 Gramm  $GdF_3$ , 0,027 Gramm  $TbF_3$  und 1,079 Gramm  $LiF$  wurden trocken in einem Mörser gemischt. Das Pulver wurde anschließend in einen mittels Hochfrequenz erhitzten Bridgeman-Aufbau eingebracht und aufeinanderfolgend bis über den Schmelzpunkt erhitzt und langsam abgekühlt. Die Reinheit des Pulvers wurde mit Hilfe von Röntgenbeugung überprüft: Das resultierende Pulver erwies sich als kristallographisch rein. Optische Messungen an dem Pulver wurden mit einem Spektrofluorometer ausgeführt, das für eine Messung im Vakuum-UV ausgebildet war. Unter Anregung mit Hilfe von Strahlung bei Wellenlängen von 145 nm bzw. 273 nm wurden die in [Fig. 1](#) gezeigten Emissionsspektren erhalten. Die Wellenlänge des emittierten Lichtes ist auf der horizontalen Achse in nm aufgetragen. Die Strahlungsintensität ist in willkürlichen Einheiten auf der vertikalen Achse aufgetragen. Bei einer Anregung mit Hilfe von Strahlung mit einer Wellenlänge von 145 nm wird das  $Er^{3+}$ -Ion vom  $4f^{11}$ -Zustand auf den  $4f^{10}5d^1$ -Zustand angeregt. Das Emissionsspektrum des Pulvers hat eine Anzahl Linien im blauen Spektrum, die Emissionen vom  $^5D_3$ -Niveau des  $Tb^{3+}$ -Ions aus zugeschrieben werden. Weiterhin zeigt das Emissionsspektrum im grünen Bereich eine Anzahl Linien, die Emissionen vom  $^5D_4$ -Niveau des  $Tb^{3+}$ -Ions aus entsprechen. Eine Anzahl Linien ist auch in dem Emissionsspektrum sichtbar, das von einer  $Er^{3+}$ -Emission vom  $^4S_{3/2}$ -Niveau aus herröhrt. Im UV wird eine  $Gd^{3+}$ -Emission bei 311 nm beobachtet. Dieses Emissionsspektrum gibt an, dass bei einem Energietransfer auf ein  $Gd^{3+}$ -Ion ein angeregtes  $Er^{3+}$ -Ion vom  $4f^{10}5d$ -Niveau auf das  $^4S_{3/2}$ -Niveau oder auf ein Niveau direkt über diesem Niveau zurückfällt. Im letztgenannten Fall erfolgt eine schnelle Relaxation auf das  $^4S_{3/2}$ -Niveau. Das  $Er^{3+}$ -Ion fällt vom  $^4S_{3/2}$ -Niveau unter Emission eines grünen Photons in den Grundzustand zurück. Die

beim  $Gd^{3+}$ -Ion vorhandene Energie wird mit Hilfe von Energiemigration über eine Anzahl  $Gd^{3+}$ -Ionen zu einem  $Tb^{3+}$ -Ion transportiert. Das  $Tb^{3+}$ -Ion absorbiert die Energie und fällt anschließend unter Emission von grünem Licht in den Grundzustand zurück.

**[0012]** Im Fall einer Anregung mit Hilfe von Strahlung bei einer Wellenlänge von 273 nm wird das  $4f^{10}5d$ -Niveau des  $Er^{3+}$ -Ions nicht angeregt. Das  $Gd^{3+}$ -Ion wird vom  $4f^7(^8S_{7/2})$  in den  $4f^7(^6I_J)$  Zustand angeregt. Die Energie wird anschließend auf Tb und auch ein wenig auf Er übertragen. Das Emissionspektrum weist die gleichen Linien auf wie bei Anregung mit Hilfe von Strahlung bei einer Wellenlänge von 145 nm. Die gemessenen Intensitätsverhältnisse der verschiedenen Er- und Tb-Emissionen in diesem Spektrum repräsentieren die Verhältnisse für den Fall, dass das  $4f^{10}5d$ -Niveau des  $Er^{3+}$ -Ions nicht angeregt ist und kein Energietransfer von Er auf Tb erfolgt, wie im Fall der Anregung mit Hilfe von Strahlung bei einer Wellenlänge von 145 nm. Aus der Zunahme der  $Er(^4S_{3/2}-)$ -Emission bei 145 nm Anregung gegenüber der Anregung bei 273 nm kann berechnet werden, welcher Prozentsatz der Er-Ionen bei 145 nm Anregung nur einen Teil der Energie auf Gd überträgt, sodass es auf das  $^4S_{3/2}$ -Niveau oder ein direkt darüber liegendes Niveau zurückfällt. Für das verwendete  $LiGdF_4$ -Gitter ergibt sich hierfür ungefähr 30%.

## Patentansprüche

1. Entladungslampe, versehen mit einem Leuchtschirm mit einem Leuchtstoff, der ein Basisgitter aus einer anorganischen kristallinen Verbindung hat, welcher Stoff zumindest 1 Mol-% Gadolinium, zumindest 0,1 Mol-% eines aus der Gruppe der Übergangsmetalle und Selderen Erden gewählten Aktivators und zumindest 0,1 Mol-% eines Sensibilisators umfasst, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Entladungslampe mit einem Xenon umfassenden, gasdichten Entladungsgefäß versehen ist, dass der Sensibilisator Erbium ist und dass der Stoff, wenn er nicht aktiviert, sondern nur sensibilisiert ist, bei Anregung durch UV-Strahlung bei einer Wellenlänge im Wellenlängenbereich von 100 nm bis 195 nm die charakteristische Linienemission von Gadolinium im Bereich von 310 nm bis 315 nm aufweist.

2. Entladungslampe nach Anspruch 1, in der der Aktivator ein oder mehrere der Elemente aus der Gruppe Mangan, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium und Thulium umfasst.

3. Entladungslampe nach Anspruch 1 oder 2, in der die Konzentration von Erbium so gewählt ist, dass sie im Bereich von 0,1 Mol-% bis 5 Mol-% liegt.

4. Entladungslampe nach einem der vorherge-

henden Ansprüche, in der die Konzentration des Aktivators im Bereich von 0,1 Mol-% bis 1 Mol-% gewählt ist.

5. Entladungslampe nach einem der vorhergehenden Ansprüche, in der der Stoff auch zumindest ein aus der Gruppe Yttrium, Scandium und Lanthan gewähltes Element umfasst.

6. Entladungslampe nach einem der vorhergehenden Ansprüche, in der der Stoff Fluor umfasst.

7. Entladungslampe nach einem der vorhergehenden Ansprüche, in der das Basisgitter durch LiGdF<sub>4</sub> gebildet ist, in welchem Gadolinium teilweise durch zumindest ein aus der Gruppe Yttrium, Scandium und Lanthan gewähltes Element ersetzt werden kann.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

## Anhängende Zeichnungen

