



ESPAÑA

(19) ES	(11) NUMERO 486.092	(10) A1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 19.11.79	

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente declaración y según el contenido de la memoria adjunta.

(30) PRIORIDADES: (51) NUMERO 78-11436	(32) FECHA 21.11.78	(33) PAIS Holanda
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C09K 11/46	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
(24) TITULO DE LA INVENCION "UNA PANTALLA LUMINISCENTE PERFECCIONADA"		
(71) SOLICITANTE (M) N.V. PHILIPS 'GLOEILAMPENFABRIEKEN		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 29-Emmasingel, Eindhoven, Holanda		
(72) INVENTOR (ES) Gert Marinus Boogerd y Johannes Theodorus Wilhelmus de Hair		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE D. FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 73.189)		

La invención se refiere a un aluminato luminiscente ternario con estructura cristalina hexagonal relacionada con la estructura del magnetoplumbito. Además, la invención se refiere a un método de producción de tal aluminato, a una pantalla luminiscente que comprende un aluminato tal y a una lámpara de descarga de vapor de mercurio de baja presión que comprende una pantalla luminiscente tal.

Los aluminatos luminiscentes ternarios son conocidos de la Solicitud de Patente Holandesa 7214862. Estos aluminatos están compuestos de tres óxidos: además de Al_2O_3 comprenden por lo menos un óxido que tiene un ion positivo grande y por lo menos un óxido que tiene un ion divalente pequeño, tal como MgO y ZnO . Tienen una estructura cristalina igual a la del magnetoplumbito hexagonal ($BaO.6Fe_2O_3$), o fuertemente relacionada con ella. Si se escogen óxido de lantano y/u óxido de cerio para el óxido que tiene un ion positivo grande, se obtienen aluminatos ternarios que tienen una estructura denominada de magnetoplumbito perturbada. Los aluminatos que tienen esta última estructura son retículos de alojamiento adecuados para activación, por ejemplo, por terbio o disprosio, con lo que pueden obtenerse muy eficazmente materiales luminiscentes.

Hasta ahora se ha supuesto que el uso de óxidos de metales de las tierras raras de radio iónico relativamente grande, tales como óxido de lantano y óxido de cerio, era necesario para la formación de retículos de aluminato ternario que tienen una estructura de magnetoplumbito perturbada. Los iones lantano y cerio trivalentes tienen un radio de 1,016 y 1,034 Å, respectivamente (véase Handbook

of Chemistry and Physics, Cleveland, Ohio).

Es un objeto de la invención proporcionar nuevos aluminatos luminiscentes ternarios que tienen una estructura cristalina relacionada con la del magnetoplumbito.

5 Según la invención un aluminato luminiscente ternario con estructura hexagonal relacionada con la del magnetoplumbito, está caracterizado porque el aluminato comprende de gadolinio y es activado por al menos uno de los elementos

10 plomo, antimonio, cerio, estaño, terbio, manganeso, cromo y disprosio, porque la composición del aluminato puede estar representada por medio de un diagrama de fases ternario ABC, en donde A representa $1/2 \text{ Gd}_2\text{O}_3$ y al menos uno de los óxidos $1/2 \text{ La}_2\text{O}_3$, $1/2 \text{ Ce}_2\text{O}_3$, $1/2 \text{ Tb}_2\text{O}_3$, $1/2 \text{ Dy}_2\text{O}_3$, $1/2 \text{ Sb}_2\text{O}_3$, PbO y SnO , teniendo A por lo menos 1 mol % de $1/2 \text{ Gd}_2\text{O}_3$, no

15 más de 60 moles % de $1/2 \text{ Tb}_2\text{O}_3$, no más de 20 moles % de $1/2 \text{ Dy}_2\text{O}_3$, no más de 20 moles % de $1/2 \text{ Sb}_2\text{O}_3$, no más de 35 moles % de PbO y no más de 25 moles % de SnO , en el que B representa el óxido Al_2O_3 , en donde no más de 20 moles % del Al_2O_3 puede haber sido reemplazado por Sc_2O_3 y no más

20 de 10 moles % del Al_2O_3 por Cr_2O_3 , en el que C representa por lo menos uno de los óxidos MgO , ZnO , $1/2 \text{ LiAlO}_2$ y MnO , siendo MnO no más de 20 moles % de C, en donde hasta 10 moles % del Al_2O_3 puede haber sido reemplazado por una cantidad equivalente de SiO_2 juntamente con MgO y/o ZnO , y en

25 donde hasta 98 moles % de A pueden haber sido reemplazados por SrO y/o CaO , y al mismo tiempo una cantidad equimolar de C por $1/2 \text{ Al}_2\text{O}_3$, con el entendimiento de que por lo menos 1 mol % de la cantidad total de $\text{A} + \text{SrO} + \text{CaO}$ está constituido por $1/2 \text{ Gd}_2\text{O}_3$ y porque el contenido de A es al menos

30 0,02, el contenido de B al menos 0,55 y no más de 0,95 y el

contenido de C es por lo menos igual a la mitad del contenido de A.

Experimentos que resultan en la invención han mostrado sorprendentemente que aluminatos ternarios con estructura de magnetoplumbito perturbada, pueden ser obtenidos también con $1/2 \text{ Gd}_2\text{O}_3$ como el óxido que tiene un ion positivo grande. Esto fue inesperado ya que el radio del ion Gd trivalente ($0,938 \text{ \AA}$) es considerablemente más pequeño que el de los iones La y Ce.

Los aluminatos luminiscentes según la invención son compuestos ternarios cuya composición puede ser representada en el diagrama de fases ternario ABC, representando A el óxido que tiene un ion positivo grande y C el óxido que tiene un ion divalente pequeño, B representa el óxido de aluminio.

Se encontró que los nuevos aluminatos que contienen Gd pueden formar una serie completa de cristales mixtos que tienen la misma estructura cristalina que los aluminatos conocidos que contienen La y/o Ce. Por consiguiente, en un aluminato luminiscente según la invención no sólo puede usarse para el óxido A $1/2 \text{ Gd}_2\text{O}_3$, sino también $1/2 \text{ La}_2\text{O}_3$ y $1/2 \text{ Ce}_2\text{O}_3$, siendo necesario, no obstante, que el óxido A esté constituido siempre por al menos 1 mol % de $1/2 \text{ Gd}_2\text{O}_3$.

Pueden obtenerse eficazmente materiales luminiscentes si el óxido A comprende $1/2 \text{ Ce}_2\text{O}_3$. Además, se puso de manifiesto que también la activación por medio de uno o más de los elementos Tb, Dy, Sb, Pb y Sn da como resultado materiales luminiscentes. Los óxidos de estos elementos activadores forman también parte del óxido A. Una luminiscencia eficiente puede ocurrir ya si 0,1 moles % del

Óxido A está constituido por un óxido de uno de los elementos activadores antes citados. Existen ciertos límites respecto a la cantidad máxima de óxido activador que ha de usarse, debido a que la solubilidad de estos óxidos en los retículos presentes es limitada y/o debido a que en el caso de contenidos excesivos de activador se obtienen materiales cuya luminiscencia es demasiado baja con fines prácticos, debido a enfriamiento rápido por concentración. Por consiguiente el óxido A en un aluminato según la invención está constituido por no más de 60 moles % de $1/2 \text{Tb}_2\text{O}_3$, por no más de 20 moles % de $1/2 \text{Dy}_2\text{O}_3$, por no más de 20 moles % de $1/2 \text{Sb}_2\text{O}_3$, por no más de 35 moles % de PbO y por no más de 25 moles % de SnO . Incluso si se usa más de uno de los óxidos activadores antes citados, al menos 1 mol. % de A es $1/2 \text{Gd}_2\text{O}_3$ en un aluminato según la invención.

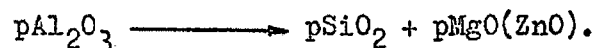
En un aluminato según la invención el Al_2O_3 (indicado por B en la fórmula general antes citada) ha sido reemplazado por no más de 20 moles % de Sc_2O_3 . Generalmente, tal sustitución tiene poca influencia sobre las propiedades luminiscentes y no proporciona ventajas adicionales. Si se usa más de 20 moles % de Sc_2O_3 , se obtienen materiales cuyo flujo luminoso es demasiado bajo y que son, además, costosos debido al uso del escandio que es un elemento caro. Se puso de manifiesto que los aluminatos pueden ser activados por cromo. El óxido de cromo reemplaza entonces una porción del Al_2O_3 . Una emisión eficiente de cromo puede ya tener lugar si 0,1 moles de % de B está constituido por Cr_2O_3 . No más de 10 moles % de B es reemplazado por Cr_2O_3 , ya que, con mayores contenidos de Cr, los flujos luminosos obtenidos serán demasiado bajos debido a enfriamiento rápido por

concentración.

Puede apreciarse que el óxido B puede estar constituido parcialmente por óxido de galio, dando por resultado ésto también compuestos ternarios que tienen una estructura relacionada con la del magnetoplumbito. En general, el uso de Ga_2O_3 para el óxido B no proporciona ventajas. Además de ello, el elemento galio es más caro que el aluminio, por lo que usan preferiblemente aluminatos desprovistos de galio.

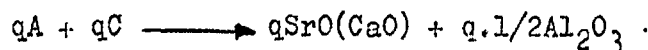
Por lo menos se usa uno de los óxidos MgO y ZnO para el óxido que tienen un ion divalente pequeño C. Además, también puede jugar este papel un $1/2 \text{LiAlO}_2$. Se puso de manifiesto que los aluminatos pueden ser activados por manganeso. El MnO forma parte entonces del óxido C. Una emisión de Mn eficaz puede producirse ya si 0,1 moles % de C están constituidos por MnO . No se usan cantidades mayores de MnO de 20 moles % debido a que con cantidades de Mn tan grandes se obtienen flujos luminosos que son demasiado pequeños, de nuevo debido a enfriamiento rápido por concentración.

Se apreció que en los aluminatos según la invención no más de 10 moles % del Al_2O_3 pueden ser reemplazados por una cantidad equivalente de SiO_2 juntamente con MgO y/o ZnO según:



Con una substitución tal la estructura cristalina del aluminato queda retenida y se encuentra poca influencia sobre las propiedades luminiscentes.

Se apreció además, a partir de experimentos, que hay un alto grado de solubilidad mutua entre los nuevos aluminatos ternarios que contienen Gd, con estructura de magnetoplumbito perturbado y los aluminatos ternarios conocidos que contienen Sr y/o Ca que poseen la estructura de magnetoplumbito. Por consiguiente es posible reemplazar en los aluminatos según la invención hasta 98 moles % de A por SrO y/o CaO si simultáneamente una cantidad equimolar del óxido C es reemplazada por $1/2 \text{Al}_2\text{O}_3$ según:



(por ejemplo: $q \cdot 1/2 \text{Gd}_2\text{O}_3 + q \text{MgO} \longrightarrow q\text{SrO}(\text{CaO}) + q \cdot 1/2 \text{Al}_2\text{O}_3$)

Los compuestos entonces obtenidos tienen estructura de magnetoplumbito o de magnetoplumbito perturbada y, por activación, proporcionan materiales luminiscentes eficientes. Asimismo en esta sustitución por lo menos 1 mol % de la cantidad total de óxido A juntamente con SrO y CaO está constituido por $1/2 \text{Gd}_2\text{O}_3$.

La composición de los aluminatos según la invención se encuentra en el diagrama de fases ternario ABC es la zona limitada por las condiciones $[\bar{A}] \geq 0,02$, $0,55 \leq [\bar{B}] \leq 0,95$ y $[\bar{C}] \geq 1/2 [\bar{A}]$. En estas desigualdades matemáticas $[\bar{A}]$, $[\bar{B}]$ y $[\bar{C}]$ representan los contenidos o fracciones molares de los óxidos A, B y C, respectivamente, y $[\bar{A}] + [\bar{B}] + [\bar{C}] = 1$. La Figura 1 del dibujo muestra el diagrama de fases ternario ABC. Todos los compuestos ternarios están representados por un punto dentro del triángulo ABC. El aluminato según la invención tiene una composición representada por un punto en el rectángulo PQRS o dentro de él.

Se hace referencia a aluminatos luminiscentes según la invención cuyo contenido de A es por lo menos de 0,05 y el contenido de B por lo menos de 0,70 y cuyo contenido de C es por lo menos igual a $2/3$ del contenido de A. Todos estos materiales tienen composiciones que pueden ser representadas en el diagrama de fases de la Figura 1 por puntos en el triángulo TUV o en el interior del mismo, y tienen muy buenas propiedades luminiscentes. Los máximos flujos luminosos se obtienen con aluminatos cuyo contenido de A es sustancialmente igual al de C y el contenido de B es por lo menos de 0,70 y no mayor de 0,85. En el diagrama de fases de la Figura 1 estos compuestos se encuentran en la sección de la línea XY o muy cerca de ella.

En los aluminatos según la invención MgO y/o ZnO se usan preferiblemente para el óxido C debido a que ellos proporcionan los mejores resultados.

Un grupo preferido de aluminatos según la invención está formado por los compuestos activados por plomo en donde de 25 a 90 moles % del óxido A está constituido por $1/2 \text{ Gd}_2\text{O}_3$. El contenido de plomo se escoge de modo que de 1 a 35 moles % de A esté constituido por PbO. Estos materiales muestran de un modo muy eficiente la emisión de líneas características del gadolinio a una longitud de onda de aproximadamente 313 nm, actuando el plomo como el denominado sensibilizador para la emisión de gadolinio. Estos aluminatos son muy adecuados para usar en lámparas, por ejemplo lámparas de descarga de vapor de mercurio de baja presión, para influir en procesos fotoquímicos, y en particular para fines de irradiación médicos. Estos aluminatos según la invención, que pertenecen a los materiales más eficientes dispo-

nibles hasta ahora con emisión de Gd, tienen la gran ventaja de que cuando se usan en lámparas ponen de manifiesto sólo una pequeña caída del flujo radiante durante la vida de las lámparas.

5

Debe apreciarse que la emisión de Gd puede obtenerse también por medio de los aluminatos que contienen Gd, activados por Sb. Se apreció que los compuestos sensibilizados con Sb son, en general, menos eficientes que los materiales sensibilizados con Pb.

10

Un segundo grupo preferido de aluminatos luminiscentes según la invención, está constituido por los materiales en donde por lo menos 25 moles % del óxido A está constituido por $1/2\text{Gd}_2\text{O}_3$ y que no sólo son activados por plomo sino también por al menos uno de los elementos Tb, Dy, Ln

15

y Cr. Estos aluminatos proporcionan de un modo muy eficiente la emisión característica de Tb, Dy, Ln y Cr, respectivamente. En estos materiales la energía de excitación es

20

absorbida por el plomo y después de esto hecha pasar a los activadores antes mencionados Tb, Dy, Ln y Cr, a través de uno o más iones Gd. En particular los aluminatos activados con Tb de este grupo preferido tienen grandes ventajas. Por excitación con radiación ultravioleta de longitud de onda corta, por ejemplo la radiación de 254 nm de una lámpara de

25

descarga de vapor de mercurio de baja presión, tienen una eficiencia cuántica que corresponde substancialmente a los materiales más eficientes con emisión de Tb conocidos hasta ahora. Una ventaja es que no se observa substancialmente emisión del plomo y del gadolinio y que los aluminatos, cuando se usan en lámparas, ponen de manifiesto una caída muy

30

pequeña del flujo luminoso.

Un tercer grupo preferido de aluminatos según la invención está constituido por los compuestos activados con cerio. Apenas tiene lugar enfriamiento rápido por concentración con esta activación, de modo que de 1 a 99 moles % del óxido A puede estar constituido por $1/2\text{Ce}_2\text{O}_3$. La emisión de Ce puede ser muy eficiente y consiste en una banda en la porción de onda larga del espectro ultravioleta (máximo de la banda de emisión, $\lambda_{\text{máx}}$, dependiendo de la composición del aluminato, estando situado a aproximadamente 305 a 360 nm, y siendo aproximadamente de 65 nm la anchura del valor medio de la banda de emisión, $\lambda_{1/2}$). Estos materiales pueden ser usados ventajosamente en lámparas para influir en procesos fotoquímicos.

Otro grupo preferido de aluminatos según la invención comprende, además de Ce, al menos también uno de los elementos activadores Tb, Dy, Mn y Cr. En estos compuestos, la transferencia de la energía de excitación se efectúa desde el Ce, que sirve de sensibilizador, al segundo activador, que proporciona la emisión característica del segundo elemento activador.

Por activación por estaño divalente se obtienen aluminatos luminiscentes que tienen la emisión de estaño cuando se excitan mediante una radiación de 254 nm de longitud de onda, por ejemplo. Esta emisión está situada en la parte cercana del espectro ultravioleta ($\lambda_{\text{máx}}$ a 355 - 375 nm, $\lambda_{1/2}$ aproximadamente 60 nm).

Debe apreciarse que también es posible la transferencia de energía de excitación desde el estaño a los elementos antes citados Tb, Dy, Mn y Cr, pero en general los aluminatos sensibilizados con estaño son menos eficientes

que los compuestos sensibilizados con Ce antes descritos.

Los aluminatos luminiscentes según la invención se obtienen por medio de reacción en estado sólido, a temperatura elevada, de una mezcla de materiales de partida. Se da preferencia a un método de preparación de un aluminato luminiscente, que se caracteriza porque se prepara una mezcla de los óxidos A, B y C de los elementos constituyentes del aluminato que ha de ser formado y/o de compuestos que, con un aumento de temperatura, proporcionan estos óxidos, añadiéndose a la mezcla desde 0,1 a 10 moles % del metal del óxido B y/o de 1 a 100 moles % del metal del óxido A y/o C, al estado de fluoruro, y porque la mezcla se somete a un tratamiento de temperatura a 1200-1500°C. Se apreció que el uso de un fluoruro de uno de los elementos constituyentes en la mezcla de partida favorece el rápido y completo procedimiento de la reacción de formación.

Se concede preferencia a un método tal, que se caracteriza porque de 0,1 a 10 moles % del aluminio en la mezcla se usan en forma de fluoruro de aluminio.

Otro método preferido según la invención se caracteriza porque además, por cada mol de aluminato que ha de ser formado, se añaden a la mezcla de 0,05 a 0,5 moles de BaO y un exceso de 0,3 a 3 moles de Al_2O_3 o compuestos que proporcionan estos óxidos con un aumento de temperatura. Se pone de manifiesto de experimentos que una adición tal a la mezcla de partida da como resultado aluminatos luminiscentes que poseen mayor flujo luminoso que cuando no se efectúa esta adición. Cuando se añade BaO y una cantidad adicional de Al_2O_3 generalmente se encuentra aluminato de bario en el producto de reacción además del aluminato luminis

cente deseado. Este aluminato de bario no necesita ser separado ya que su cantidad es sólo muy pequeña y no perturba.

5 La invención será explicada ahora con referencia a los dibujos y a cierto número de realizaciones y medidas.

En los dibujos, la Figura 1 muestra el diagrama de fases ternario ABC ya descrito con anterioridad en esta Memoria.

10 La Figura 2 muestra la distribución de energía espectral de la emisión de un aluminato activado por plomo.

La Figura 3 muestra el espectro de emisión de un aluminato activado por plomo y disprosio.

15 La Figura 4 muestra el espectro de emisión de un aluminato activado por plomo y manganeso, y la Figura 5 muestra el espectro de emisión de un aluminato activado por plomo y cromo.

La Figura 6 muestra el espectro de emisión de un aluminato activado con cerio y la Figura 7 muestra el espectro de emisión de un aluminato activado por cerio y terbio.

20 La Figura 8 muestra esquemáticamente y en corte transversal una lámpara de descarga de vapor de mercurio y de baja presión, según la invención.

Ejemplo 1.

Se preparó una mezcla de :

25 2,45 g de Gd_2O_3

0,61 g de MgO

8,26 g de Al_2O_3

0,41 g de $AlF_3 \cdot 3H_2O$

0,50 g de PbO.

30 Esta mezcla se calentó en un horno durante 2 horas

en aire a una temperatura de 1450°C. Después de enfriar y pulverizar se apreció que el producto obtenido estaba constituido por un aluminato luminescente definido mediante la fórmula $Gd_{0,90}PbO_{0,15}MgAl_{11}O_{19}$. Un análisis de difracción de rayos X mostró que el aluminato tenía la estructura cristalina del magnetoplumbito perturbado. Al excitar por radiación procedente de una lámpara de descarga de vapor de mercurio de baja presión (predominantemente 254 nm), se puso de manifiesto que el aluminato tenía la emisión de líneas característica del Gd. La Figura 2 muestra el espectro de emisión que consta de una banda muy estrecha (anchura del valor medio, λ 1/2, aproximadamente 4 nm) y tiene un máximo en 313 nm. En esta Figura la longitud de onda, λ , está representada en el eje horizontal en nm y la intensidad relativa, E, de la emisión en unidades arbitrarias está representado en el eje vertical. La absorción de la radiación ultravioleta de excitación, A, fue de 93% para el aluminato. El valor superior de la banda de emisión tv, resultó ser de 69% del valor superior del borato activado por bismuto, conocido, definido por la fórmula $Gd_{0,5}La_{0,487}Bi_{0,013}B_3O_6$, que también muestra la emisión del Gd.

Ejemplos 2 a 17 inclusive

De un modo análogo al descrito en el ejemplo 1 se preparó un número de aluminatos activados con plomo (ejemplos 2 a 15 inclusive) en donde se varió la composición del aluminato. Además, se prepararon dos aluminatos activados con antimonio, (ejemplos 16 y 17) usando Sb_2O_3 en la mezcla de ignición en lugar de PbO. También estos aluminatos muestran una emisión de Gd eficiente. Los resultados de medidas efectuadas en estos materiales están resumidos en la tabla I.

Para cada ejemplo la Tabla muestra, además de la fórmula del aluminato, el valor superior, tv, en una cifra de porcentaje relativa a la antes citada, el borato conocido y, además, la absorción A, de radiación de excitación en %.

5

TABLA I

Ejemplo	Fórmula	tv	A
1	$Gd_{0,90}Pb_{0,15}MgAl_{11}O_{19}$	69	93
2	$Gd_{2,80}Pb_{0,30}Mg_5Al_{22}O_{43,50}$	41	81
10 3	$Gd_{0,87}Pb_{0,20}Mg_6Al_{26}O_{46,505}$	57	74
4	$Gd_{0,92}Pb_{0,12}MgAl_6O_{11,5}$	57	89
5	$Gd_{0,87}Pb_{0,20}Mg_4Al_{30}O_{50,505}$	51	70
6	$Gd_{0,87}Pb_{0,20}MgAl_{16}O_{26,505}$	66	86
7	$Gd_{0,87}Pb_{0,20}MgAl_{36}O_{56,505}$	45	68
15 8	$Gd_{0,90}Pb_{0,15}MgAl_{10,8}ScO_{20}O_{19}$	64	94
9	$Gd_{0,90}Pb_{0,15}MgAl_{10}ScO_{19}$	49	87
10	$Gd_{0,90}Pb_{0,15}MgAl_9Sc_2O_{19}$	34	75
11	$Gd_{0,90}Pb_{0,15}MgO_{,97}Zn_{0,03}Al_{11}O_{19}$	71	93
12	$Gd_{0,90}Pb_{0,15}MgO_{,80}Zn_{0,20}Al_{11}O_{19}$	68	93
20 13	$Gd_{0,90}Pb_{0,15}MgO_{,50}Zn_{0,50}Al_{11}O_{19}$	64	93
14	$Gd_{0,90}Pb_{0,15}MgO_{,20}Zn_{0,80}Al_{11}O_{19}$	60	93
15	$Gd_{0,90}Pb_{0,15}ZnAl_{11}O_{19}$	58	93
16	$Gd_{0,9}Sb_{0,1}MgAl_{11}O_{19}$	33	65
17	$Gd_{0,85}Sb_{0,15}MgAl_{11}O_{19}$	33	67

25

Ejemplo 18

Se preparó un aluminato activado con plomo de un modo análogo al indicado en el Ejemplo.1. No obstante, por cada mol del aluminato a ser formado se añadieron a la mezcla de ignición 0,25 moles de $BaCO_3$ y 1,50 moles de Al_2O_3 .

30

15119

A este fin se preparó una mezcla de:

1,27 g de Gd_2O_3

0,40 g de $BaCO_3$

0,32 g de MgO

5

5,66 g de Al_2O_3

0,14 g de $AlF_3 \cdot 3H_2O$

0,34 g de PbO .

La mezcla se calentó durante 2 horas a $1450^\circ C$ en aire. El producto obtenido era un aluminato definido por la fórmula $Gd_{0,875}Pb_{0,1875}MgAl_{11}O_{19}$ y que tenía la estructura cristalina del magnetoplumbito perturbado. El aluminato contenía una pequeña cantidad de aluminato de bario que no era en absoluto perturbador.

10

Ejemplo 19

15

Se siguió el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 18. No obstante la mezcla de ignición contenía ahora ZnO en lugar de MgO .

Ejemplos 20 a 22 inclusive

20

Por medio de los métodos descritos para los Ejemplos anteriores, se obtuvieron tres aluminatos activados con plomo en donde una porción del aluminio fue reemplazada por una cantidad equivalente de Si junto con Mg .

25

La Tabla II que figura seguidamente muestra las fórmulas de los aluminatos y los resultados de la medida del valor superior y de la absorción para los Ejemplos 18. a 22 inclusive.

30

15119

TABLA II

Ejemplo	Fórmula	ph	A
18 ¹⁾	$Gd_{0,875}Pb_{0,1875}MgAl_{11}O_{19}$	70	81
19 ¹⁾	$Gd_{0,875}Pb_{0,1875}ZnAl_{11}O_{19}$	74	81
20 ²⁾	$Gd_{0,90}Pb_{0,10}Mg_{1,5}Al_{10}Si_{0,5}O_{18,95}$	60	85
21 ³⁾	$Gd_{0,875}Pb_{0,125}Mg_{1,25}Al_{10,50}Si_{0,25}O_{18,94}$	64	77
22 ⁴⁾	$Gd_{0,875}Pb_{0,125}Mg_{1,25}Al_{10,50}Si_{0,25}O_{18,94}$	73	75

10 1.) Se añadieron a la mezcla de ignición 0,25 moles de $BaCO_3$ y 1,5 moles de Al_2O_3 por cada mol de aluminato a ser formado.

2) La mezcla de ignición se calentó a 1500°C.

15 3) Se añadieron 0,25 moles de $BaCO_3$ y 1,375 moles de Al_2O_3 . Se efectuó el calentamiento a 1400°C.

4) Se añadieron 0,25 moles de $BaCO_3$ y 1,44 moles de Al_2O_3 . Se efectuó el calentamiento a 1500°C. La eficacia cuántica del material del Ejemplo 22 fue de 55%.

Ejemplos 23 a 27 inclusive

20 Se obtuvieron cinco aluminatos, activados por plomo y terbio, calentando una mezcla de partida en una atmósfera de nitrógeno a 1400°C (Ejemplos 23 a 25 inclusive) o a 1500°C. (Ejemplos 26 y 27). La Tabla III muestra las fórmulas de los materiales. Además, la Tabla específica para estos aluminatos la eficacia cuántica, q, en una cifra de porcentaje por excitación por radiación de 254 nm y la absorción, A, de la radiación de excitación (en %). En estos materiales la energía de excitación es absorbida en el plomo y transferencia al activador de terbio a través de uno o más

25 iones Gd. Los materiales muestran una emisión de terbio efi-

30

ciente, no observándose substancialmente emisión de plomo ni de gadolinio.

TABLA III

Ejemplo	Fórmula	q	A
5 23	$Gd_{0,8}Tb_{0,1}Pb_{0,1}Mg_{0,9}Al_{11}O_9$	51	85
24	$Gd_{0,85}Tb_{0,1}Pb_{0,05}Mg_{0,95}Al_{11}O_{19}$	56	72
25 ¹⁾	$Gd_{0,67}Tb_{0,22}Pb_{0,11}Mg_{1,12}Al_{10}O_{18,99}$	81	73
26 ²⁾	$Gd_{0,58}Tb_{0,21}Pb_{0,21}Mg_{1,06}Al_{11}O_{18,955}$	75	82
10 27 ²⁾	$Gd_{0,48}Tb_{0,26}Pb_{0,26}Mg_{1,06}Al_{11}O_{18,93}$	76	85

1) se añadieron a la mezcla de ignición 0,10 moles de $BaCO_3$ y 0,60 moles de Al_2O_3 ,

2) 0,05 moles de $BaCO_3$ y 0,30 moles de Al_2O_3 se añadieron a la mezcla de ignición.

Ejemplos 28 a 31, inclusive

También es posible una transferencia eficiente de energía de excitación por medio de iones Gd, a Dy, Mn ó Cr, en los aluminatos activados con plomo. La Tabla IV muestra las fórmulas de cuatro ejemplos de tales aluminatos. Además, la tabla indica el valor de la eficacia cuántica, q, y la absorción A.

TABLA IV

Ejemplo	Fórmula	q	A
25 28	$Gd_{0,80}Dy_{0,10}Pb_{0,15}ZnAl_{11}O_{19}$	37	89
29 ¹⁾	$Gd_{0,80}Dy_{0,10}Pb_{0,15}MgAl_{11}O_{19}$	28	87
30 ²⁾	$Gd_{0,875}Pb_{0,125}Mg_{0,125}Mn_{0,125}Al_{10}O_{50}$		
	$Si_{0,25}O_{18,94}$	31	82
30 31 ³⁾	$Gd_{0,90}Pb_{0,15}MgAl_{11}O_{19,75}Cr_{0,01}O_{19,75}$	30	91

- 1) La Figura 3 muestra la distribución de energía espectral de la radiación emitida por este material a una excitación de 254 nm. El espectro de emisión consta de las bandas de Dy características a aproximadamente 480 y 575 nm. Además la emisión de líneas del Gd se encuentra a 313 nm (mostrada en la Figura 3 a una escala reducida 10 veces).
- 2) Se añadieron 0,25 moles de BaCO_3 y 1,44 moles de Al_2O_3 a la mezcla de ignición. La Figura 4 muestra el espectro de emisión de este aluminato, cuyo espectro pone de manifiesto que consta de la banda verde del manganeso, estando el máximo en 525 nm aproximadamente. También aquí es todavía observable la emisión de Gd.
- 3) La Figura 5 muestra el espectro de emisión de este material. Consta de una banda estrecha, estando situado el máximo en 700 nm aproximadamente.

Ejemplo 32

Se preparó una mezcla de:

1,61 g de Gd_2O_3

0,51 g de MgO

7,05 g de Al_2O_3

0,17 g de $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

0,65 g de CeO_2 .

Esta mezcla se calentó durante 2 horas a 1450°C en un horno a través del cual se hizo pasar nitrógeno (5 litros/minuto).

Después de enfriar y pulverizar se obtuvo un aluminato luminiscente definido por la fórmula $\text{Gd}_{0,70}\text{Ce}_{0,30}\text{Mg}-\text{Al}_{11}\text{O}_{19}$. Al excitar el material con radiación de 254 nm el material muestra la emisión de Ce (una banda en la porción cercana del espectro UV con un máximo en aproximadamente

340 nm). La figura 6 muestra el espectro de emisión. La intensidad relativa, I , de la radiación emitida fue de 93% con relación a un material luminiscente usado como patrón. Este patrón fue el conocido disilicato de bario activado con plomo, que emite en la misma porción del espectro. La absorción, A , de la radiación de excitación fue de 93%.

Ejemplos 33 a 47 inclusive

De un modo análogo al descrito en el Ejemplo 32 se preparó un cierto número de aluminatos activados con cerio que tenían composiciones diferentes. La Tabla V muestra las fórmulas de estos materiales (Ejemplos 33 a 45 inclusive), así como los resultados de la medida de la intensidad relativa, I , en una cifra de porcentaje con respecto al patrón mencionado en el ejemplo 32 y de la absorción, A , de la radiación de excitación. Los ejemplos 46 y 47 se refieren a aluminatos activados con estaño. Estos materiales emiten en una banda ($\lambda_{1/2} = 60$ nm) con un máximo en 375 nm aproximadamente.

20

25

30

15119

TABLA V

Ejemplo	Fórmula	I	λ
32	$Gd_{0,70}Ce_{0,30}MgAl_{11}O_{19}$	93	93
33	$Gd_{0,99}Ce_{0,01}MgAl_{11}O_{19}$	44	57
34	$Gd_{0,90}Ce_{0,10}MgAl_{11}O_{19}$	86	89
35	$Gd_{0,50}Ce_{0,50}MgAl_{11}O_{19}$	86	95
36	$Gd_{0,25}Ce_{0,75}MgAl_{11}O_{19}$	73	96
37	$Gd_{0,01}Ce_{0,99}MgAl_{11}O_{19}$	85	97
38	$La_{0,2}Gd_{0,5}Ce_{0,3}MgAl_{11}O_{19}$	85	94
39	$La_{0,5}Gd_{0,2}Ce_{0,3}MgAl_{11}O_{19}$	85	93
40	$La_{0,2}Gd_{0,5}Ce_{0,3}ZnAl_{11}O_{19}$	80	94
41	$La_{0,5}Gd_{0,2}Ce_{0,3}ZnAl_{11}O_{19}$	85	93
42	$Gd_{0,9}Ce_{0,1}ZnAl_{11}O_{19}$	78	91
43	$Gd_{0,7}Ce_{0,3}ZnAl_{11}O_{19}$	65	96
44	$Gd_{0,10}Sr_{0,85}Ce_{0,05}Mg_{0,15}Al_{11,85}O_{19}$	2)	-
45	$Gd_{0,50}Sr_{0,45}Ce_{0,05}Mg_{0,55}Al_{11,45}O_{19}$	2)	-
46	$GdSn_{0,1}MgAl_{11}O_{19},1$	38	60
47	$GdSn_{0,1}ZnAl_{11}O_{19},1$	41	55

1) Eficacia cuántica a una excitación de 254 nm: 77% $\lambda_{\text{máx}}$
= 310 nm

2) Eficacia cuántica a una excitación de 254 nm: 55% $\lambda_{\text{máx}}$
= 340 nm.

Ejemplos 48 a 54 inclusive

De un modo análogo al descrito en el Ejemplo 32 se prepararon aluminatos activados con Ce, que comprenden también Tb, Dy ó Cr como activador. Estos materiales mostraron la característica de radiación de los activadores últimamente citados. La Tabla VI indica la fórmula, la eficacia

cuántica, q , y la absorción, A , para cada uno de estos materiales.

TABLA VI

Ejemplo	Fórmula	q	A
48	$Gd_{0,52}Ce_{0,15}Tb_{0,33}MgAl_{11}O_{19}$	73	91
49 ¹⁾	$Gd_{0,37}Ce_{0,30}Tb_{0,33}MgAl_{11}O_{19}$	74	95
50	$Gd_{0,22}Ce_{0,45}Tb_{0,33}MgAl_{11}O_{19}$	76	96
51	$Gd_{0,01}Ce_{0,66}Tb_{0,33}MgAl_{11}O_{19}$	77	96
52	$Gd_{0,37}Ce_{0,30}Tb_{0,33}ZnAl_{11}O_{19}$	63	96
53	$Gd_{0,60}Ce_{0,30}Dy_{0,10}ZnAl_{11}O_{19}$	17	94
54	$Gd_{0,65}Ce_{0,30}MgAl_{11}Cr_{0,05}O_{19}$	20	-

1) La Figura 7 muestra el espectro de emisión de este material. Además de la emisión de Tb característica es todavía observable una pequeña contribución de la banda de Ce a la radiación emitida.

La Figura 8 del dibujo muestra esquemáticamente y en corte transversal una lámpara de descarga de vapor de mercurio de baja presión, según la invención. La lámpara comprende una pared de vidrio tubular 1. En los extremos de la lámpara están situados los electrodos 2 y 3, uno en cada extremo, entre los que tiene lugar la descarga durante la operación. La lámpara contiene una mezcla de gases enrarecidos, que sirve como el gas de partida, y una pequeña cantidad de mercurio. La pared 1 sirve también como sustrato para la capa luminiscente 4, que comprende un aluminato luminiscente según la invención. La capa 4 puede proporcionarse de modo habitual para la pared, por ejemplo por medio de una suspensión que contiene el aluminato luminiscente.

REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Una pantalla luminiscente perfeccionada que comprende un sustrato provisto con un aluminato luminiscente ternario con estructura cristalina hexagonal, relacionada con la estructura del magnetoplumbito, caracterizada por que el aluminato comprende gadolinio y es activado por uno

15

al menos de los elementos Pb, Sb, Ce, Sn, Tb, Mn, Cr y Dy, y porque la composición del aluminato puede ser representada en un diagrama de fases ternario ABC, en donde A representa $1/2\text{Gd}_2\text{O}_3$ y por lo menos uno de los óxidos $1/2\text{La}_2\text{O}_3$,

20

$1/2\text{Ce}_2\text{O}_3$, $1/2\text{Tb}_2\text{O}_3$, $1/2\text{Dy}_2\text{O}_3$, $1/2\text{Sb}_2\text{O}_3$, PbO y SnO, teniendo A por lo menos 1 mol % de $1/2\text{Gd}_2\text{O}_3$, no más de 60 moles % de $1/2\text{Tb}_2\text{O}_3$, no más de 20 moles % de $1/2\text{Dy}_2\text{O}_3$, no más de 20 moles % de $1/2\text{Sb}_2\text{O}_3$, no más de 35 moles % de PbO y no más de 25 moles % de SnO, en donde B representa el óxido

25

Al_2O_3 , en donde no más de 20 moles % del Al_2O_3 puede haber sido reemplazado por Sc_2O_3 y no más de 10 moles % del Al_2O_3 por Cr_2O_3 , en donde C representa por lo menos uno de los óxidos MgO, ZnO, $1/2\text{LiAlO}_2$ y MnO, siendo MnO no más de 20 moles % de C, hasta 10 moles % del Al_2O_3 pueden haber sido reemplazados por una cantidad equivalente de SiO_2 junto

30

con MgO y/o ZnO, y en donde hasta 98 moles % de A pueden

haber sido reemplazados por SrO y/o CaO y al mismo tiempo una cantidad equimolar de C por $1/2\text{Al}_2\text{O}_3$, con el entendimiento de que por lo menos 1 mol % de la cantidad total de A + SrO + CaO está constituido por $1/2\text{Gd}_2\text{O}_3$, y porque el contenido de A es por lo menos de 0,02, el contenido de B por lo menos de 0,55 y no más de 0,95, y el contenido de C es por lo menos igual a la mitad del contenido de A.

2ª.- Una pantalla luminiscente según la reivindicación 1ª, caracterizada porque el contenido de A es por lo menos de 0,05 y el contenido de B al menos de 0,70 y el contenido de C es por lo menos igual a $2/3$ del contenido de A.

3ª.- Una pantalla luminiscente según la reivindicación 2ª, caracterizada porque el contenido de A es substancialmente igual al de C y porque el contenido de B es por lo menos de 0,70 y no más de 0,85.

4ª.- Una pantalla luminiscente según la reivindicación 1ª, 2ª, ó 3ª, caracterizada porque el aluminato es activado por plomo, siendo PbO de 1 a 35 moles % de A, y siendo de 25 a 99 moles % de A, $1/2\text{Gd}_2\text{O}_3$.

5ª.- Una pantalla luminiscente según la reivindicación 4ª, caracterizada porque el aluminato es activado además por uno al menos de los elementos Tb, Dy, Mn y Cr.

6ª.- Una pantalla luminiscente según las reivindicaciones 1ª, 2ª ó 3ª, caracterizada porque el aluminato es activado por cerio, siendo de 1 a 99 moles % de A, $1/2\text{Ce}_2\text{O}_3$.

7ª.- Una pantalla luminiscente según la reivindicación 6ª, caracterizada porque el aluminato es activado además por uno al menos de los elementos Tb, Dy, Mn y Cr.

8ª.- "UNA PANTALLA LUMINISCENTE PERFECCIONADA".

Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-

cede, representado en los dibujos que se acompañan, y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de VEINTITRES hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid, 07.FEB.1900

P.A.

Fernando de Elizaburu
Por Pol. 

10

15

20

25

30

310180
VAL

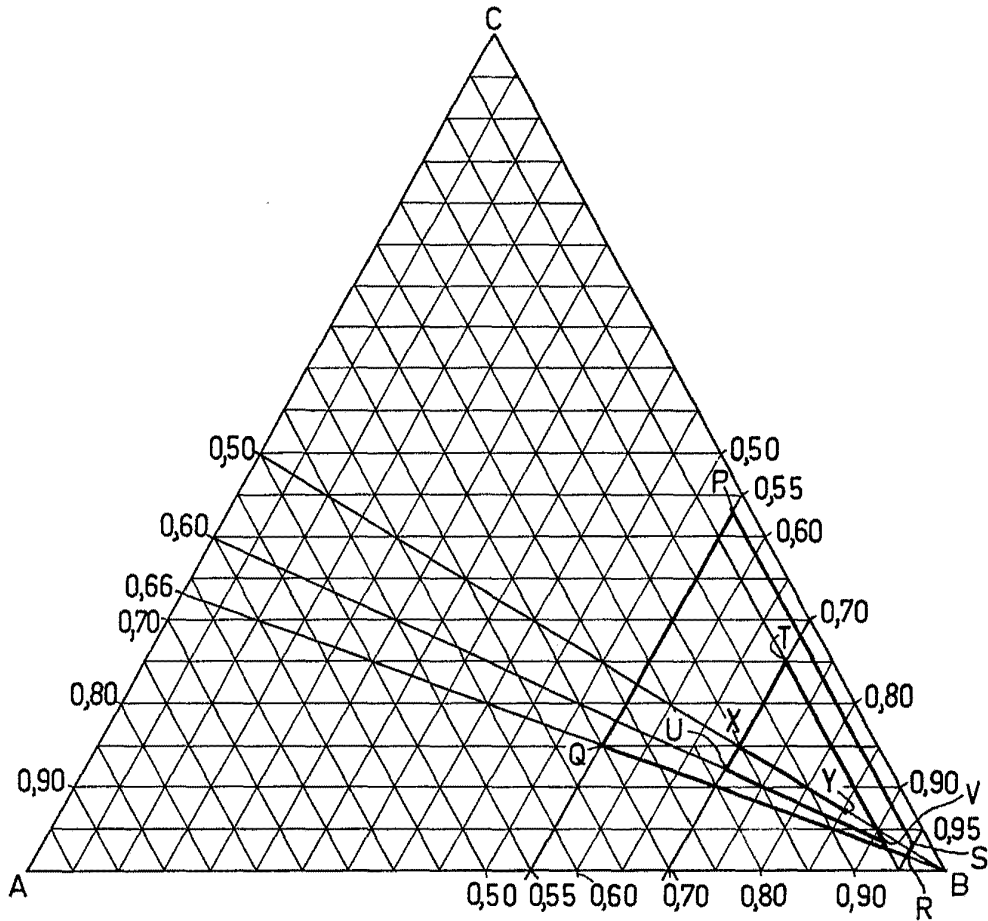


FIG.1

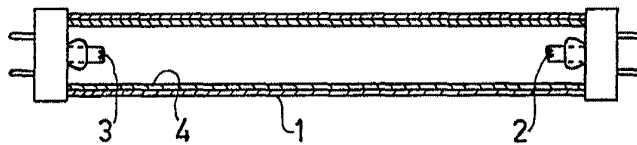


FIG.8

Fernando de Elizaburu
For Power
[Signature]
1-IV-PHN 9288

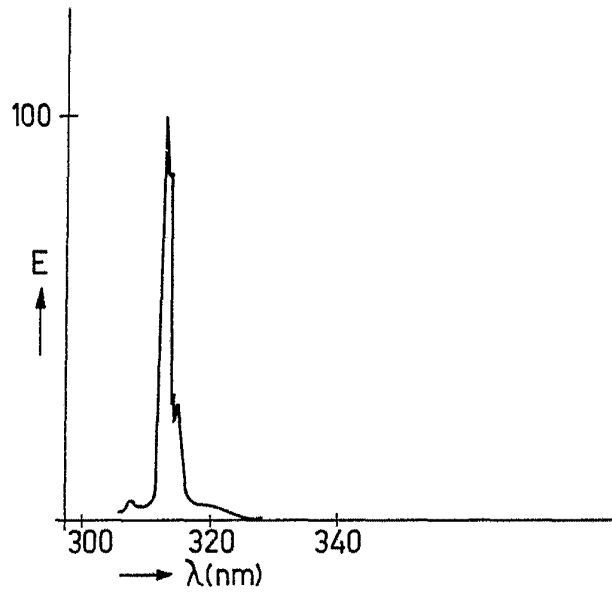


FIG.2

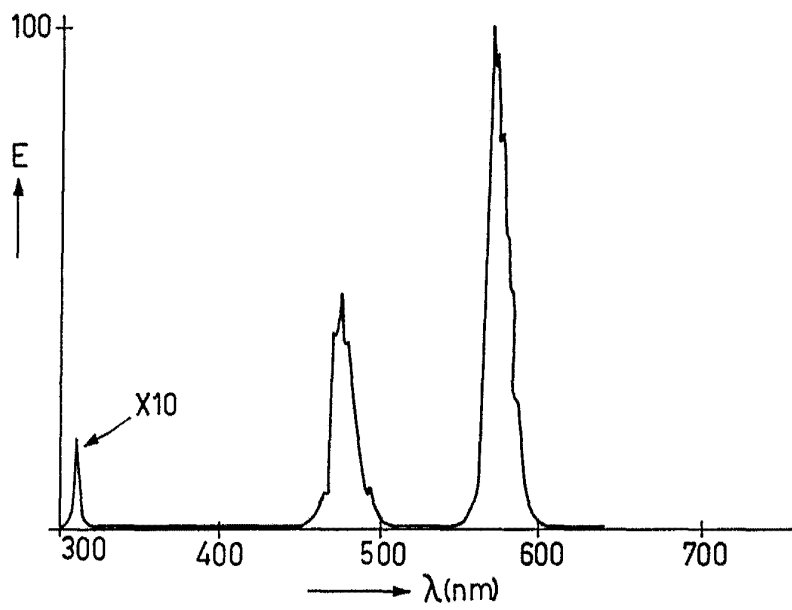


FIG.3

Fernando de Elaburu
For Power.

2-IV-PHN 9288

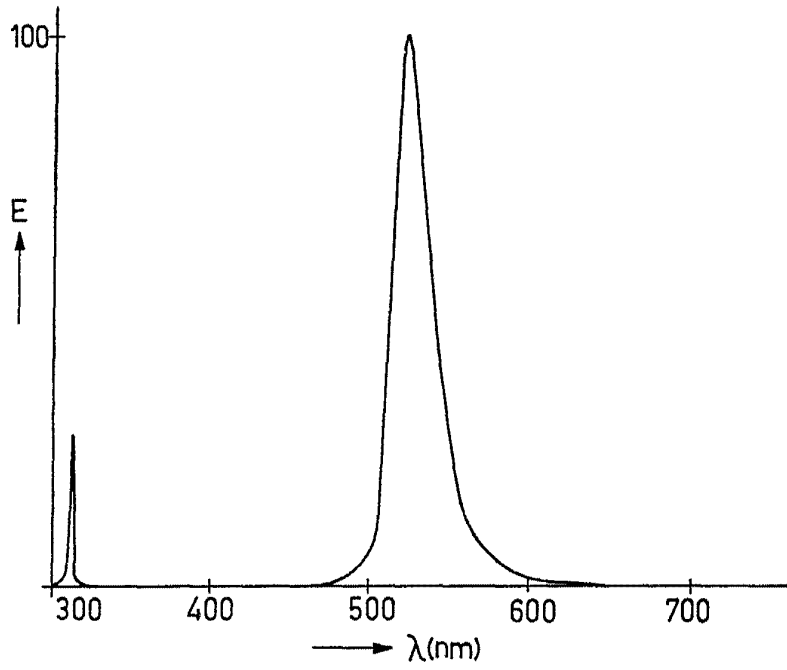


FIG. 4

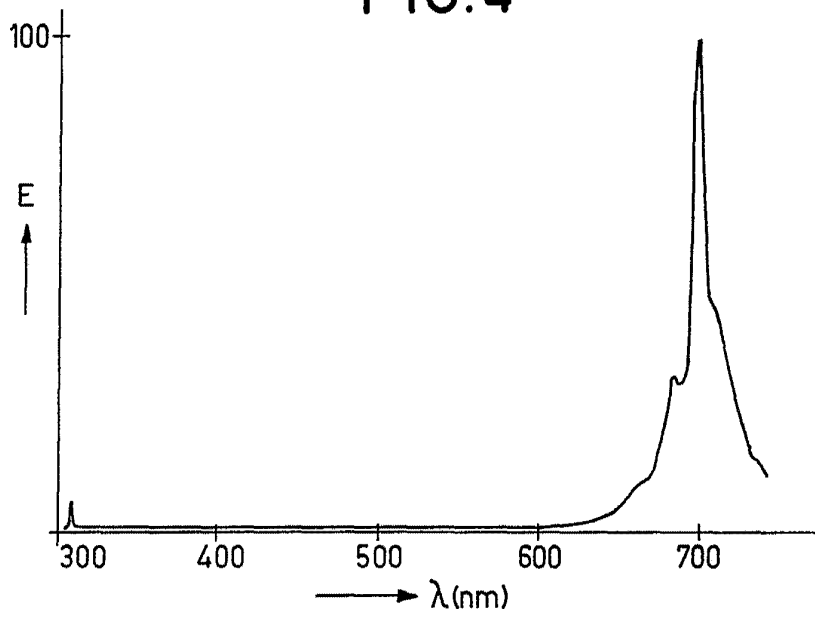


FIG. 5

Philips
3-IV-PHN 9288

4-IV-PHN 9288

Am

FIG. 7

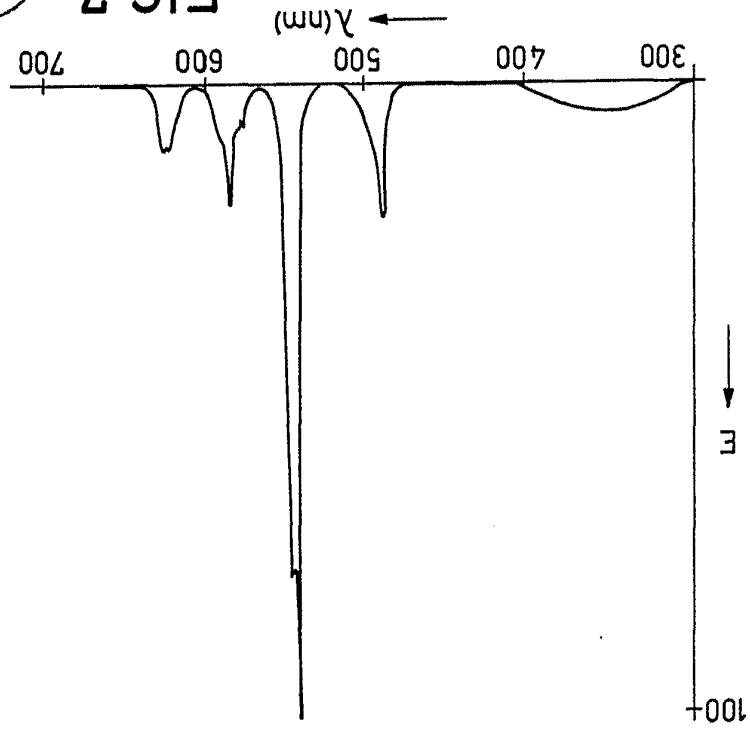
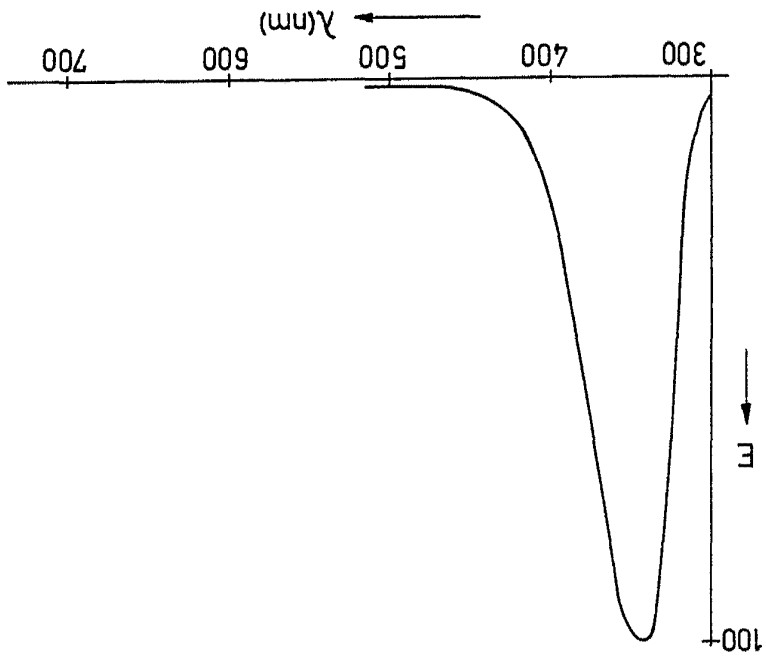


FIG. 6



4/4

M. V. PHILIPSONI AMERIKEN

P73189