



⑫ A Terinzagelegging ⑪ 8602519

Nederland

⑲ NL

⑤④ **Luminescerend kwartsglas, werkwijze voor het bereiden van een dergelijk glas en luminescerend scherm voorzien van een dergelijk glas.**

⑤① Int.Cl.: C09K 11/08, H01J 61/44, H01J 1/63, H01J 29/20.

⑦① Aanvrager: N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken te Eindhoven.

⑦④ Gem.: Ir. P.J.P.G. Simons c.s.
Internationaal Octrooibureau B.V.
Prof. Holstlaan 6
5656 AA Eindhoven.

②① Aanvraag Nr. 8602519.

②② Ingediend 8 oktober 1986.

③② --

③③ --

③① --

⑥② --

④③ Ter inzage gelegd 2 mei 1988.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken te Eindhoven.

"Luminescerend kwartsglas, werkwijze voor het bereiden van een dergelijk glas en luminescerend scherm voorzien van een dergelijk glas"

De uitvinding heeft betrekking op een luminescerend kwartsglas, dat met een zeldzaam aardmetaal geactiveerd is en dat als glasmatrix-oxyde in hoofdzaak SiO_2 en voorts per mol SiO_2 van 0 tot 0,15 mol MO bevat, waarbij MO ten minste een der oxyden Al_2O_3 ,

5 B_2O_3 , P_2O_5 , ZrO_2 , Sc_2O_3 , Y_2O_3 , La_2O_3 , Gd_2O_3 ,

Lu_2O_3 , de alkalimetaaloxiden en de aardalkalimetaaloxiden voorstelt.

Voorts heeft de uitvinding betrekking op een werkwijze voor het bereiden van een dergelijk luminescerend kwartsglas en op een luminescerend scherm voorzien van een dergelijk luminescerend kwartsglas.

10 Luminescerende kwartsglazen zijn reeds langere tijd bekend. De Amerikaanse octrooischriften 3.527.711, 3.634.711, 3.855.144 en 3.935.119, bijvoorbeeld, beschrijven dergelijke glazen, waarvan het SiO_2 -gehalte zeer hoog is (in het algemeen ten minste 99 gew.%) en waarin bij voorkeur zeldzame aardmetalen als activator worden

15 toegepast. Deze zeldzaam aardmetaal-aktivatoren worden daarbij in zeer lage concentraties toegepast, waarbij als maximale concentratie 5000 ppm (zeldzaam aardmetaalatomten ten opzichte van Si-atomen) wordt gegeven. Ook indien meerdere zeldzame aardmetalen als activator worden

20 gebruikt dient de concentratie van alle aktivatoren tezamen deze maximale waarde niet te overschrijden en bij voorkeur wordt zelfs de grens van 2000 ppm niet overschreden. Uitgedrukt in mol.% van het (driewaardige) zeldzaam aardmetaaloxiden ten opzichte van SiO_2 luiden de genoemde grenzen van 5000 en 2000 ppm respectievelijk 0,25 en 0,1

25 mol.%. In de boven aangehaalde octrooischriften wordt gesteld, dat bij overschrijden van de gegeven maximale waarden van de aktivator-

koncentratie minder transparante produkten verkregen worden. Minder transparante en gekleurde luminescerende stoffen hebben het bezwaar van een te geringe lichtstroom, waardoor zij niet praktisch bruikbaar zijn.

In het Amerikaanse octrooischrift 3.459.673 wordt een

30 werkwijze voor het bereiden van een met zeldzame aardmetalen geactiveerd kwartsglas beschreven, waarbij uitgegaan wordt van een hydrolyseerbare siliciumverbinding en een waterige oplossing van een in water oplosbaar

8602519

zout van een zeldzaam aardmetaal. Ook in deze literatuurplaats worden zeer lage aktivator-koncentraties aangeduid (in de voorbeelden konzentraties van de orde van enkele honderden ppm).

Een luminescerend kwartsglas van de in de aanhef genoemde
5 soort is bekend uit de Nederlandse octrooiaanvraag 6605957. Daar wordt een met terbium geactiveerd glas beschreven, waarvan de glasmatrix, dat wil zeggen de glassamenstelling zonder aktivatoroxyde, in hoofdzaak uit SiO_2 bestaat, maar voorts tot ongeveer 0,20 mol per mol SiO_2 andere met name genoemde oxyden bevat. Volgens deze octrooiaanvraag maakt de
10 toevoeging van deze andere oxyden een hogere terbium-konzentratie mogelijk. De maximale konzentratie bedraagt hier echter slechts 0,5 mol.% Tb_2O_3 per mol SiO_2 , dat wil zeggen slechts een faktor 2 hoger dan de maximale konzentratie in de hiervoor genoemde Amerikaanse octrooischriften.

15 Een groot nadeel van de bekende luminescerende kwartsglazen is, dat zij vergeleken met kristallijne luminescerende stoffen een laag rendement bezitten. In het bijzonder blijkt het kwantumrendement bij excitatie door ultraviolette straling veelal een faktor 5 à 10 kleiner te zijn dan de kwantumrendementen, die met
20 efficiënte kristallijne stoffen behaald kunnen worden.

Het doel van de uitvinding is luminescerende kwartsglazen te verschaffen, die hoge omzettingsrendementen en met name hoge kwantumrendementen bij excitatie door ultraviolette straling bezitten.

Een luminescerend kwartsglas van de in de aanhef genoemde
25 soort is volgens de uitvinding daardoor gekenmerkt, dat het glas als aktivatoroxyde ten minste een der oxyden Tb_2O_3 en Ce_2O_3 bevat in een hoeveelheid van 0,75 tot 15 mol.% berekend ten opzichte van de glasmatrix-oxyden.

De uitvinding berust op het inzicht, dat de zeldzame
30 aardmetalen Tb en Ce bij gebruik als aktivator in kwartsglazen een optimale werking vertonen, indien zij toegepast worden in een konzentratiebereik dat veel hoger gelegen is dan het tot dusver als optimaal aangenomen bereik. De aktivator-konzentratie in de kwartsglazen volgens de uitvinding wordt in dezelfde orde-grootte gekozen als de
35 konzentratie in kristallijne luminescerende stoffen en gebleken is dat dan bij excitatie door ultraviolette straling rendementen behaald kunnen worden vergelijkbaar met die van de kristallijne stoffen. Een

8602519

voorwaarde hierbij is, dat de glasmatrix transparant is voor de exciterende ultraviolette straling, omdat anders excitatie-energie verloren gaat door absorptie in de matrix zelf, en dat het glas in hoge mate vrij is van onzuiverheden. Behalve het transparante SiO_2 kan de matrix nog van 0 tot 0,15 mol per mol SiO_2 van de met MO aangegeven oxyden bevatten, die alle transparant zijn voor ultraviolette straling. In deze beschrijving en in de conclusies worden onder de alkalimetalen de elementen Li, Na, K, Rb en Cs en onder de aardalkalimetalen de elementen Mg, Ca, Sr, Ba en Zn verstaan.

10 In de luminescerende kwartsglazen volgens de uitvinding vindt nuttige absorptie van exciterende straling plaats in de aktivatoren Tb en/of Ce. Daartoe bevat het kwartsglas ten minste 0,75 mol.% Tb_2O_3 en/of Ce_2O_3 ten opzichte van de glasmatrix-oxyden. Bij lagere gehalten wordt een zeer geringe lichtstroom verkregen, omdat 15 gebleken is dat dan de absorptie van de exciterende straling te klein is. Men kiest het gehalte van de aktivatoroxyden ten hoogste gelijk aan 15 mol.%, omdat bij hogere waarden als gevolg van zogenaamde concentratie-doving wederom te geringe lichtstromen verkregen worden. Bij aktivering met terbium worden kwartsglazen verkregen met de 20 karakteristieke, groene lijn-emissie van Tb^{3+} (maximum bij circa 540 nm) en bij aktivering met cerium wordt emissie verkregen van Ce^{3+} in een band in het blauwe tot nabij ultraviolette deel van het spektrum. Bij toepassing van zowel Ce als Tb vindt er overdracht van excitatie-energie plaats van het Ce naar het Tb.

25 De toevoeging aan de in hoofdzaak SiO_2 bevattende glasmatrix van een of meer der transparante oxyden van de elementen Al, B, P, Zr, Y, La, Gd, Lu, de alkalimetalen en de aardalkalimetalen (tot ten hoogste 0,15 mol per mol SiO_2) is niet nodig om de gewenste hoge aktivatorconcentratie te verkrijgen. Wel kan een dergelijke toevoeging 30 het voordeel hebben, dat bij de bereiding van het kwartsglas de glasvorming gemakkelijker verloopt en met name bij lagere temperaturen kan plaatsvinden.

De voorkeur wordt gegeven aan kwartsglazen volgens de uitvinding, die van 1 tot 7 mol.% Tb_2O_3 en/of Ce_2O_3 bevatten, 35 omdat dan de hoogste lichtstromen verkregen worden.

In een verdere voorkeursuitvoeringsvorm van een luminescerend kwartsglas volgens de uitvinding bevat het glas van 0,5

8602519

tot 5 mol Al_2O_3 per mol Tb_2O_3 en/of Ce_2O_3 . Gebleken is namelijk, dat toevoeging van Al_2O_3 in de genoemde hoeveelheden bevorderlijk is voor het behouden of verkrijgen van de gewenste waardigheid (trivalent) van de in de glasmatrix opgenomen aktivatoren.

5 Dit geldt in het bijzonder ten aanzien van cerium.

Een bijzonder voordelige uitvoeringsvorm van een luminescerend kwartsglas volgens de uitvinding is daardoor gekenmerkt, dat het glas van 0,75 tot 15 mol.% Tb_2O_3 en voorts Eu_2O_3 als aktivatoroxyde bevat in een hoeveelheid tot ten hoogste 0,2 mol.%

10 berekend ten opzichte van de glasmatrix-oxyden. Verrassenderwijs is gebleken, dat het Tb^{3+} in de luminescerende kwartsglazen de excitatie-energie zeer goed overdraagt naar Eu^{3+} , dat dan efficiënt luminesceert. Gevonden is, dat zeer kleine hoeveelheden Eu_2O_3 reeds een bijdrage van de kenmerkende rode lijnemissie van Eu^{3+}

15 opleveren. Bij toepassing van 0,0005 mol.% Eu_2O_3 luminesceert het glas nog overwegend groen (Tb^{3+} -emissie) maar is de rode Eu^{3+} -emissie reeds waarneembaar. Bij toenemende Eu_2O_3 -gehaltes neemt de Eu^{3+} -emissie toe en de Tb^{3+} -emissie af, zodat luminescerende glazen verkregen kunnen worden met emissiekleuren in het gehele bereik van

20 groen tot overwegend rood. Met name zijn zeer efficiënte, geel luminescerende kwartsglazen mogelijk, die voor praktische toepassingen grote voordelen bezitten.

Opgemerkt wordt, dat toepassing van Eu_2O_3 alleen als aktivatoroxyde zowel in hoge als in lage concentraties niet leidt toe

25 efficiënt luminescerende glazen, omdat gebleken is dat bij directe excitatie in het Eu^{3+} zeer lage kwantumrendementen verkregen worden. Men kiest derhalve relatief hoge Tb_2O_3 -gehaltes volgens de uitvinding teneinde de excitatie-energie in het Tb te absorberen en Eu_2O_3 -gehaltes geschikt om de gewenste emissiekleur te verkrijgen.

30 Bij een relatief laag Eu_2O_3 -gehalte van 0,05 mol.% is deze emissiekleur reeds overwegend rood. Gehaltes Eu_2O_3 groter dan 0,2 mol.% worden niet toegepast, omdat dan te kleine kwantumrendementen verkregen worden als gevolg van concurrerende absorptie in Eu^{3+} .

De voorkeur wordt gegeven aan met zowel Tb^{3+} als

35 Eu^{3+} geactiveerde kwartsglazen, die ten hoogste 0,01 mol MO per mol SiO_2 bevatten, omdat gebleken is, dat in deze glazen de overdracht van Tb^{3+} naar Eu^{3+} bijzonder efficiënt verloopt.

8602519

De beste resultaten met de met Tb^{3+} en Eu^{3+} geactiveerde kwartsglazen worden verkregen, indien het glas van 2 tot 7 mol.% Tb_2O_3 en van 0,001 tot 0,05 mol.% Eu_2O_3 bevat. Aan dergelijke glazen wordt dan ook de voorkeur gegeven.

5 De luminescerende kwartsglazen volgens de uitvinding kunnen in het algemeen verkregen worden door een uitgangsmengsel van de samenstellende oxyden (met hoge graad van zuiverheid) of van verbindingen, die deze oxyden bij temperatuurverhoging opleveren, in een oven op zeer hoge temperatuur te verhitten ten minste tot het
10 smeltpunt is bereikt. Het smeltpunt is afhankelijk van de samenstelling en ligt, bijvoorbeeld, indien Al_2O_3 wordt toegepast in een hoeveelheid van 0,02 à 0,10 mol per mol SiO_2 bij ongeveer $2200^{\circ}C$. Tijdens de verhitting van het mengsel, dat bij voorkeur in een molybdeen kroes is geplaatst, wordt een reducerend gas door de oven
15 geleid om het Tb en/of Ce in driewaardige toestand te verkrijgen of te behouden. De smelt wordt enige tijd op hoge temperatuur gehouden en vervolgens afgekoeld.

De met terbium of met terbium en europium geactiveerde luminescerende kwartsglazen worden bij voorkeur bereid met
20 een werkwijze, die volgens de uitvinding daardoor gekenmerkt is, dat een alcoholische oplossing van een alkoxysilaan gemaakt wordt, waaraan Tb in een hoeveelheid van 0,015 tot 0,30 mol per mol Si en Eu in een hoeveelheid van ten hoogste 0,004 mol per mol Si en voorts een of meer der elementen Al, B, P, Zr, Sc, Y, La, Gd, Lu, de alkalimetalen en de
25 aardalkalimetalen in een hoeveelheid overeenkomend met van 0 tot 0,15 mol oxyde van deze elementen per mol Si wordt toegevoegd in de vorm van een alcoholische oplossing van ten minste een verbinding uit de groep der alkoxyden, nitraten, karbonaten en acetaten van de genoemde elementen, waarbij het mengsel water bevat in een zodanige hoeveelheid
30 dat gelering optreedt, dat vervolgens de verkregen gel wordt gedroogd en dat de gedroogde gel wordt verhit op een temperatuur van 500 tot 1200° .

Deze werkwijze volgens de uitvinding maakt gebruik van een techniek, die op zich bekend is voor de vorming van glazen met een
35 hoog SiO_2 -gehalte en die ook wel sol-gel-techniek genoemd wordt. Uitgegaan wordt van een alcoholische oplossing van een alkoxysilaan. Zeer geschikte uitgangsstoffen zijn tetramethoxysilaan en

8602519

tetraethoxysilaan, opgelost in alcoholen, bij voorkeur de betreffende alcoholen methanol respektievelijk ethanol. De gewenste hoeveelheid Tb en eventueel Eu en de gewenste hoeveelheid van de elementen die als oxyde eventueel naast SiO_2 in de glasmatrix opgenomen moeten worden, 5 worden aan de genoemde oplossing toegevoegd in de vorm van een alcoholische oplossing van alkoxyden, nitraten, karbonaten en/of acetaten van de betreffende elementen. Voorts wordt water toegevoegd, bij voorkeur in een hoeveelheid voldoende om het silaan volledig te hydrolyseren. Als gevolg van de hydrolyse ontstaat een sol, dat na 10 zekere tijd kondenseert zodat een gel gevormd wordt. De verkregen gel wordt gedroogd en vervolgens op een temperatuur van 500 tot 1200°C verhit, waardoor eventueel na fijn maken van het produkt een glaspoeder met een zeer homogene samenstelling verkregen wordt. Bij toepassing van tetraethoxysilaan, bijvoorbeeld, wordt een oplossing bereid die bij 15 voorkeur ten minste 1 mol silaan per liter ethanol bevat en waaraan per mol silaan ten minste 2 mol water wordt toegevoegd om volledige hydrolyse te verzekeren. De werkwijze volgens de uitvinding heeft grote voordelen boven de werkwijze, waarbij uitgegaan wordt van mengsels van samenstellende oxyden. Men verkrijgt namelijk een zeer homogeen produkt 20 van hoge zuiverheid en de vereiste verhittingsstap kan op betrekkelijk lage temperatuur ($500 - 1200^\circ$) uitgevoerd worden.

De voorkeur wordt gegeven aan een dergelijke werkwijze volgens de uitvinding, die daardoor gekenmerkt is, dat een of meer der alcoholische oplossingen door middel van een zuur op een pH-waarde 25 kleiner dan 7 worden gebracht, en dat het mengsel door toevoegen van een vluchtige base op een pH-waarde groter dan 7 wordt gebracht, waardoor de gelering wordt versneld. Het gebruik van een zuur bevordert de vereiste hydrolyse en de toepassing van een base versnelt de daarop volgende condensatie tot een gel. Indien waterige oplossingen van een 30 zuur en/of een base worden toegepast telt de daarmee toegevoegde hoeveelheid water mede bij de hoeveelheid water benodigd voor de hydrolyse.

De luminescerende kwartsglazen volgens de uitvinding kunnen als gevolg van hun hoge kwantumrendement gebruikt worden in de 35 plaats van kristallijne luminescerende stoffen. Als gevolg van hun gunstige mogelijkheden van verwerking en vormgeving kunnen de kwartsglazen ook toegepast worden in luminescerende glasfibers. Een

8602519

mogelijke toepassing wordt voorts gevonden in kathodestraalbuizen en in vaste-stof-lasers.

Bij voorkeur worden de luminescerende kwartsglazen volgens de uitvinding gebruikt in een luminescerend scherm, dat
5 voorzien is van een luminescerende laag die het glas bevat en die op een drager kan worden aangebracht. Dergelijke schermen worden toegepast in, bijvoorbeeld, ontladingslampen zoals lagedrukkwikdampontladingslampen.

Ter verdere toelichting volgen nu een tekening en een
10 aantal uitvoeringsvoorbeelden van luminescerende kwartsglazen en werkwijzen volgens de uitvinding.

De tekening toont in een grafiek de spektrale energieverdeling van de uitgezonden straling van twee kwartsglazen volgens de uitvinding.

15 Voorbeeld 1

Men maakte een innig mengsel van 1 mol SiO_2 en 0,02 mol CeAlO_3 . Dit mengsel werd in een molybdeen kroes in een hoogfrequent oven tot 2200°C verhit. Op deze temperatuur werd het gesmolten mengsel gedurende 1 uur gehouden. Tijdens de verhitting werd een reducerend gas
20 (He met 10 vol.% H_2) door de oven geleid. Vervolgens werd de smelt afgekoeld. Het verkregen kwartsglas werd gebroken en gemalen. Het poedervormige produkt (SiO_2 , dat per mol 0,01 mol Ce_2O_3 en 0,02 mol Al_2O_3 bevatte) bleek bij excitatie met 254 nm-straling (absorptie $A = 76\%$) een kwantumrendement $q = 43\%$ te bezitten. De emissie
25 bestond uit een band met maximum bij circa 410 nm.

Voorbeeld 2

Uitgaande van een mengsel van 1 mol SiO_2 , 0,01 mol CeO_2 , 0,03 mol Tb_2O_3 en 0,07 mol Al_2O_3 werd op dezelfde wijze te werk gegaan als beschreven in voorbeeld 1. Het verkregen glas
30 (SiO_2 met 0,005 mol Ce_2O_3 , 0,03 mol Tb_2O_3 en 0,07 mol Al_2O_3 per mol SiO_2) had bij 254 nm-excitatie ($A = 63\%$) een kwantumrendement $q = 48\%$. De emissie bestond overwegend ($> 95\%$) uit de karakteristieke Tb^{3+} -straling.

Voorbeeld 3

35 Men maakte een oplossing van 1 mol $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ in 4 mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Aan deze oplossing werd 10 mol water toegevoegd, waarna zij enige tijd op 50°C werd verwarmd. Vervolgens werd aan de

8602519

oplossing onder roeren een oplossing van 0,06 mol $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in 2 mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ toegevoegd. Als gevolg van hydrolyse en condensatie trad gelvorming op. De geleringstijd bleek ongeveer twee weken te bedragen. Het verkregen gel werd gedroogd en daarna verhit aan de lucht op 850°C . Na afkoelen werd het produkt gemalen, waardoor een fijn glaspoeder werd verkregen, bestaande uit zeer zuiver SiO_2 , dat 3 mol.% Tb_2O_3 bevatte. Bij excitatie door kortgolvlige ultraviolette straling (254 nm) bleek het glas een kwantumrendement van 66% te bezitten. De absorptie A van de exciterende straling bedroeg 81%. De emissie bestond uit de kenmerkende Tb^{3+} -straling.

Voorbeeld 4

De werkwijze volgens voorbeeld 3 werd herhaald met dit verschil, dat in plaats van 6 mol water 108 g van een 0,1 N HCl-oplossing in water (6 mol water) werd toegevoegd. Hier nam de gelering ongeveer 4 dagen is beslag. Het verkregen produkt was nagenoeg gelijk aan dat volgens voorbeeld 3. Gemeten werd $A = 80\%$ en $q = 69\%$.

Voorbeeld 5

Men maakte een oplossing van 1 mol $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ in 4 mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Aan deze oplossing werd 36 g van een 0,1 N HCl-oplossing in water (2 mol water) toegevoegd, waarna de oplossing gedurende circa 1/2 uur al roerend op 50°C werd verwarmd. Aan de zo verkregen heldere oplossing werd een oplossing van 0,06 mol $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in 2 mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ toegevoegd. Na circa 10 minuten roeren voegde men 4 mol van een oplossing van NH_4OH in water ($\text{pH} = 12$) toe, waarna snel gelering optrad (gelering nagenoeg volledig reeds na circa 10 minuten). De gevormde gel werd gedroogd en vervolgens verhit aan de lucht op 850°C gedurende 1/4 uur. De verkregen korrelige massa werd gedurende circa 15 minuten gemalen, waardoor een fijn glaspoeder verkregen werd (zeer zuiver SiO_2 met 3 mol.% Tb_2O_3) dat gereed was voor gebruik. Het poeder bleek bij 254 nm-excitatie ($A = 59\%$) een kwantumrendement q van 79% te bezitten.

Voorbeelden 6 tot en met 11

Op analoge wijze als beschreven in voorbeeld 5 werden zes luminescerende kwartsglazen met verschillende samenstellingen verkregen. Bij deze voorbeelden werd echter de verhitting gedurende 1/4 uur aan de lucht op 900°C uitgevoerd. In de nu volgende tabel wordt de samenstelling van deze glazen gegeven alsmede de resultaten van de

8602519

meting van absorptie A van de exciterende 254 nm-straling en kwantumrendement q. In de voorbeelden 9, 10 en 11 werden K respectievelijk Na toegevoegd als ethanolaten.

5	voorb.	samestelling	A(%)	q(%)
	6	1 SiO ₂ . 0,05 Tb ₂ O ₃	63	59
	7	1 SiO ₂ . 0,01 Tb ₂ O ₃	34	32
	8	1 SiO ₂ . 0,07 Tb ₂ O ₃	65	36
10	9	0,97 SiO ₂ . 0,03 K ₂ O. 0,03 Tb ₂ O ₃	80	80
	10	0,92 SiO ₂ . 0,08 Na ₂ O. 0,05 Tb ₂ O ₃	56	72
	11	0,85 SiO ₂ . 0,125 Na ₂ O. 0,05 Tb ₂ O ₃	68	71

Voorbeelden 12 tot en met 19

15 Op analoge wijze als beschreven in voorbeeld 5 werden acht luminescerende kwartsglazen verkregen, die alle 5 mol.% Tb₂O₃ en verschillende hoeveelheden Eu₂O₃ bevatten, volgens de formule 1 SiO₂. 0,05 Tb₂O₃. x Eu₂O₃. De verhitting aan de lucht werd
 20 echter op 900°C uitgevoerd. In de nu volgende tabel wordt voor ieder voorbeeld de waarde van het Eu₂O₃-gehalte x gegeven, alsmede de resultaten van de meting van absorptie A van de exciterende 254 nm-straling, het kwantumrendement q en het aandeel rode Eu³⁺-emissie (in %).

25	voorb.	x	A(%)	q(%)	Eu ³⁺ -em (%)
	12	0,000015	69	46	37
	13	0,000035	71	58	53
	14	0,00005	66	54	69
30	15	0,00009	70	46	80
	16	0,00028	66	49	89
	17	0,00054	81	33	91
	18	0,00107	70	34	97
	19	0,00196	77	23	97

35

Het emissiespektrum van de kwartsglazen volgens de voorbeelden 13 en 16 is weergegeven in de tekening (zie respectievelijk

8602579

de kurven 13 en 16). De tekening is een grafiek waarin op de horizontale as de golflengte λ in nm is uitgezet. Op de verticale as is de fotonenstroom I afgezet in willekeurige eenheden. Voor beide kurven is de maximale fotonenstroom op 100 gesteld. De emissie van het glas volgens voorbeeld 13 is voor het oog geel. Die van het glas volgens voorbeeld 16 is overwegend rood.

Voorbeeld 20

Een kwartsglas volgens de formule $1 \text{ SiO}_2 \cdot 0,075 \text{ Tb}_2\text{O}_3 \cdot 0,0003 \text{ Eu}_2\text{O}_3$ werd bereid op een wijze als beschreven in voorbeeld 5. Bij excitatie met 254 nm-straling ($A = 85\%$) werd een kwantumrendement q van 52,5% gemeten. De uitgezonden straling bestond voor 91% uit de rode Eu^{3+} -emissie.

CONCLUSIES:

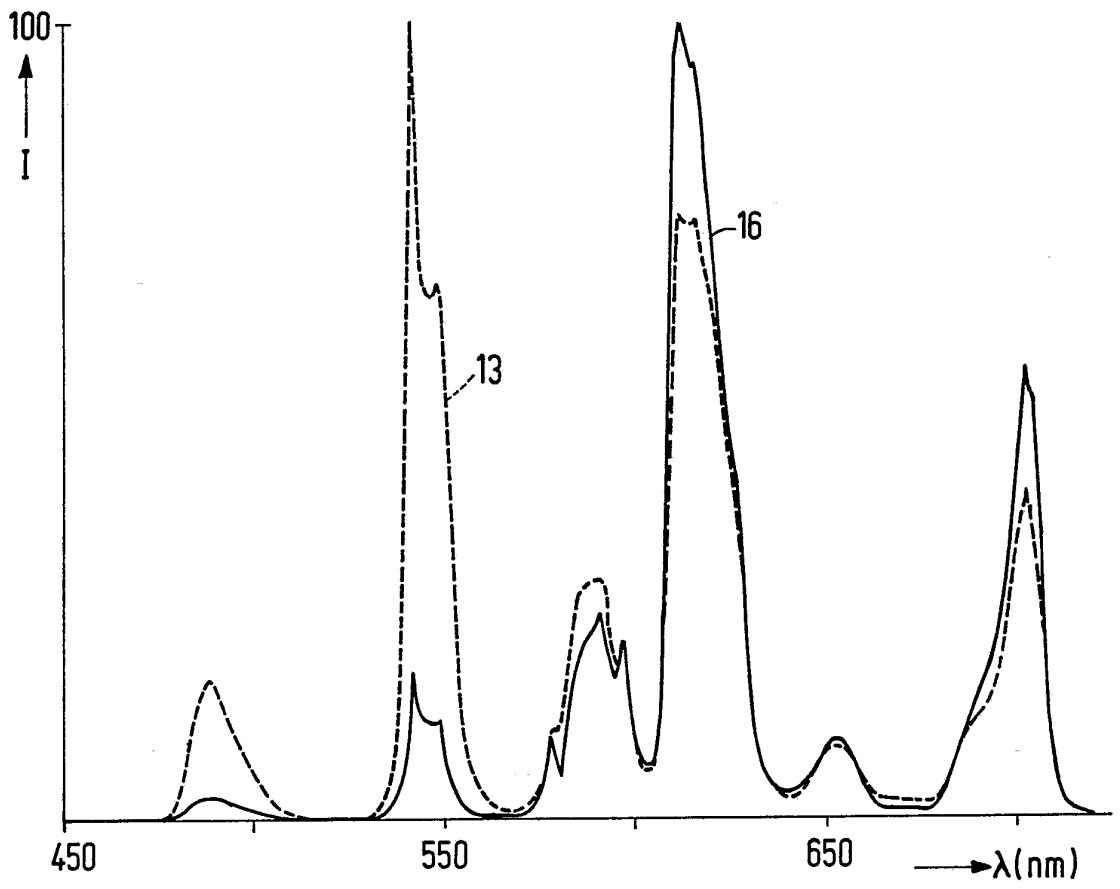
1. Luminescerend kwartsglas, dat met een zeldzaam aardmetaal geactiveerd is en dat als glasmatrix-oxyde in hoofdzaak SiO_2 en voorts per mol SiO_2 van 0 tot 0,15 mol MO bevat, waarbij MO ten minste een der oxyden Al_2O_3 , B_2O_3 , P_2O_5 , ZrO_2 , Sc_2O_3 ,
5 Y_2O_3 , La_2O_3 , Gd_2O_3 , Lu_2O_3 , de alkalimetaaloxiden en de aardalkalimetaaloxiden voorstelt, met het kenmerk, dat het glas als aktivatoroxyde ten minste een der oxyden Tb_2O_3 en Ce_2O_3 bevat in een hoeveelheid van 0,75 tot 15 mol.% berekend ten opzichte van de glasmatrix-oxyden.
- 10 2. Luminescerend kwartsglas volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het glas van 1 tot 7 mol.% Tb_2O_3 en/of Ce_2O_3 bevat.
3. Luminescerend kwartsglas volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat het glas van 0,5 tot 5 mol Al_2O_3 per mol Tb_2O_3
15 en/of Ce_2O_3 bevat.
4. Luminescerend kwartsglas volgens conclusie 1, 2 of 3, met het kenmerk, dat het glas van 0,75 tot 15 mol.% Tb_2O_3 en voorts Eu_2O_3 als aktivatoroxyde bevat in een hoeveelheid tot ten hoogste 0,2 mol.% berekend ten opzichte van de glasmatrix-oxyden.
- 20 5. Luminescerend kwartsglas volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat het glas ten hoogste 0,01 mol MO bevat per mol SiO_2 .
6. Luminescerend kwartsglas volgens conclusie 4 of 5, met het kenmerk, dat het glas van 2 tot 7 mol.% Tb_2O_3 en van 0,001 tot 0,05 mol.% Eu_2O_3 bevat.
- 25 7. Werkwijze voor het bereiden van een met terbium of met terbium en europium geactiveerd luminescerend kwartsglas volgens een of meer der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat een alcoholische oplossing van een alkoxy-silaan gemaakt wordt, waaraan Tb in een hoeveelheid van 0,015 tot 0,30 mol per mol Si en Eu in een hoeveelheid van ten
30 hoogste 0,004 mol per mol Si en voorts een of meer der elementen Al, B, P, Zr, Sc, Y, La, Gd, Lu, de alkalimetalen en de aardalkalimetalen in een hoeveelheid overeenkomend met van 0 tot 0,15 mol oxyde van deze elementen per mol Si wordt toegevoegd in de vorm van een alcoholische oplossing van ten minste een verbinding uit de groep der alkoxyden,
35 nitraten, karbonaten en acetaten van de genoemde elementen, waarbij het mengsel water bevat in een zodanige hoeveelheid dat gelering optreedt, dat vervolgens de verkregen gel wordt gedroogd en dat de gedroogde gel wordt verhit op een temperatuur van 500 tot 1200°C.

8602519

8. Werkwijze volgens conclusie 7, met het kenmerk, dat een of meer der alcoholische oplossingen door middel van een zuur op een pH-waarde kleiner dan 7 worden gebracht, en dat het mengsel door toevoeging van een vluchtige base op een pH-waarde groter dan 7 wordt gebracht, waardoor de gelering wordt versneld.

9. Luminescerend scherm voorzien van een luminescerende laag, die een luminescerend kwartsglas volgens een of meer der conclusies 1 tot 6 of een luminescerend kwartsglas verkregen met een werkwijze volgens conclusie 7 of 8 bevat.

8602519



8602519