



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105754601 A

(43)申请公布日 2016.07.13

(21)申请号 201610146883.6

(22)申请日 2012.03.08

(30)优先权数据

61/450,310 2011.03.08 US

(62)分案原申请数据

201280012480.2 2012.03.08

(71)申请人 英特曼帝克司公司

地址 美国加利福尼亚州

(72)发明人 李依群 顾景涛 贾占坤 成世凡

(74)专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限公司
11287

代理人 王允方

(51)Int. Cl.

C09K 11/86(2006.01)

H01L 33/50(2010.01)

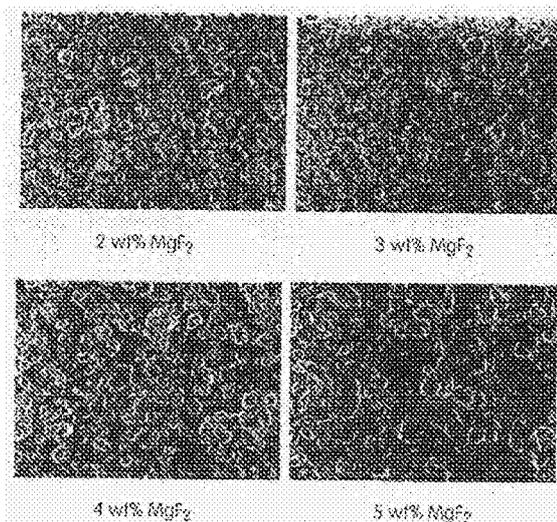
权利要求书1页 说明书10页 附图12页

(54)发明名称

以卤化铝酸盐为主的发黄绿光到黄光的磷光体及其用途

(57)摘要

本申请涉及以卤化铝酸盐为主的发黄绿光到黄光的磷光体及其用途。本发明涉及以铝酸盐为主的发黄绿光和黄光的磷光体,其用于白色LED、一般照明以及LED和背光显示器中。所述经铈激活的发黄绿光到黄光的铝酸盐磷光体包含稀土镧、至少一种碱土金属、铝、氧、至少一种卤素和至少一种非镧稀土元素,其中所述磷光体经配置以吸收波长在约380nm到约480nm范围内的激发辐射,且发射峰发射波长在约550nm到约600nm范围内的光。



1. 一种发黄绿光到黄光的磷光体,其包含具有下式的卤化铝酸盐: $A_3B_xAl_5O_{12}C_y:C^{3+}$,其中A是Lu、La、Sc、Gd或Tb中的至少一者,B是Mg、Sr、Ca或Ba中的至少一者,C是F、Cl、Br或I中的至少一者,且y为约2x或y比2x小至多5%、10%、25%和50%的量。

2. 根据权利要求1所述的发黄绿光到黄光的磷光体,其经配置以吸收波长在约420nm到约480nm范围内的激发辐射,且发射峰发射波长在约550nm到约600nm范围内的光。

3. 根据权利要求1所述的发黄绿光到黄光的磷光体,其中B是Sr且其中所述峰发射波长在约551nm到558nm范围内。

4. 根据权利要求1所述的发黄绿光到黄光的磷光体,其中B是Ba且其中所述峰发射波长在约554nm到576nm范围内。

5. 根据权利要求1所述的发黄绿光到黄光的磷光体,其中所述磷光体发射具有在0.413到0.48范围内的CIE(x)坐标和在0.505到0.55范围内的CIE(y)坐标的光。

6. 根据权利要求1所述的发黄绿光到黄光的磷光体,其中B是Sr且所述磷光体通过在0.413到0.436范围内的CIE(x)坐标和在0.537到0.55范围内的CIE(y)坐标发光。

7. 根据权利要求1所述的发黄绿光到黄光的磷光体,其中B是Ba且所述磷光体通过在0.424到0.48范围内的CIE(x)坐标和在0.505到0.543范围内的CIE(y)坐标发光。

8. 根据权利要求1所述的发黄绿光到黄光的磷光体,其中所述磷光体为具有 $2\theta_x$ 射线衍射峰的结晶材料,所述 $2\theta_x$ 射线衍射峰包括至少在约27.5、29.5、33.0、36.5、41.0、46.5、53.0、56.5和57.5度的峰。

9. 一种白色发光装置,其包含:

辐射源,其经配置以提供波长大于280nm的辐射;和

根据权利要求1所述的磷光体。

10. 根据权利要求9所述的白色发光装置,其中所述磷光体具有式 $(Lu_{1-x-y}Gd_xCe_y)_3B_zAl_5O_{12}C_z$,其中

B是所述至少一种碱土金属,且B是Mg、Sr、Ca和Ba中的至少一者,

C是所述至少一种卤素,

$0 \leq x \leq 0.5, 0.001 \leq y \leq 0.2$, 且 $0.001 \leq z \leq 0.5$ 。

11. 根据权利要求9所述的白色发光装置,其中 $0.07 \leq x \leq 0.33$,B是Ba且C是F。

12. 根据权利要求9所述的白色发光装置,其中 $0.03 \leq x \leq 0.13$,B是Sr且C是F。

以卤化铝酸盐为主的发黄绿光到黄光的磷光体及其用途

[0001] 本申请是申请日为2012年3月8日,申请号为201280012480.2、发明名称为“以卤化铝酸盐为主的发黄绿光到黄光的磷光体”的发明专利申请的分案申请。

[0002] 相关申请案交叉参考

[0003] 本申请案主张李依群(Yi-Qun Li)等人于2011年3月8日提出申请且标题为磷光体组合物(PHOSPHOR COMPOSITION)的美国临时申请案第61/450,310号的优先权权益,且是吴玉松(Yusong Wu)等人于2011年7月12日提出申请且标题为一般和背光照明应用中的以石榴石为主的发绿光磷光体(GREEN-EMITTING, GARNET-BASED PHOSPHORS IN GENERAL AND BACKLIGHTING APPLICATIONS)的美国专利申请案第13/181,226号的部分接续申请案,美国专利申请案第13/181,226号主张吴玉松等人于2010年7月14日提出申请且标题为一般和背光照明应用中的以石榴石为主的发绿光磷光体(GREEN-EMITTING, GARNET-BASED PHOSPHORS IN GENERAL AND BACKLIGHTING APPLICATIONS)的美国专利申请案第61/364,321号的优先权权益,且是陶德杰(Dejie Tao)等人于2007年8月18日提出申请且标题为纳米-YAG:CE磷光体组合物和其制备方法(NANO-YAG:CE PHOSPHOR COMPOSITIONS AND THEIR METHODS OF PREPARATION)的美国专利申请案第11/975,356号的部分接续申请案,美国专利申请案第11/975,356号主张陶德杰等人于2006年8月20日提出申请且标题为纳米YAG:CE磷光体和其制备方法(NANO YAG:CE PHOSPHORS AND THE METHOD OF PREPARING THE SAME)的美国临时申请案第60/853,382号的权益,所述申请案的全文均以引用的方式并入本文中。

技术领域

[0004] 本发明实施例涉及以卤化铝酸盐为主的发黄绿光到黄光的磷光体。所述磷光体可应用于多种不同技术领域,包括一般照明系统、以白色LED为主的白光照明系统、信号灯、指示灯等,以及显示器应用,例如显示器背光、等离子体显示面板、以LED为主的显示面板和其类似物。

背景技术

[0005] 本发明实施例涉及以卤化铝酸盐为主的磷光体,当经铈激活且掺杂有稀土镧和另一稀土(其可为钷)时,其发射位于电磁波谱的黄绿到黄部分中的可见光。短语“位于电磁波谱的黄绿到黄部分中的可见光”定义为意指峰发射波长为约550nm到约600nm的光。所述磷光体可用于商业市场,其中白光是使用所谓的“白光LED”而产生,应注意,作为题外话,此术语多少为误称,因为发光二极管发射具体单色光而不是由人眼视为白色的波长的组合。但所述术语仍然盘踞在照明工业的词汇中。

[0006] 过去,曾使用YAG:Ce(经铈激活的钇铝酸盐石榴石)来提供上文所提及照明系统中的光的黄色分量。与其它磷光体主体、尤其以硅酸盐、硫酸盐、次氨基硅酸盐和侧氧基-次氨基硅酸盐为主的那些相比,YAG:Ce在由蓝光激发时具有相对较高的吸收效率,在高温度和湿度环境中稳定,且具有高量子效率(QE>95%),其始终展示宽发射光谱。

[0007] 除在声波情况下不充分的颜色重现以外,使用以YAG:Ce为主的磷光体的一个缺点是,此磷光体的峰发射对于在(例如)背光应用中用作发光源来说太长,换句话说,橙色或红色太深。YAG:Ce的替代方案是掺杂铈的 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 化合物(LAG:Ce),其具有与YAG:Ce相同的结晶结构,具有与以钇为主的化合物类似的温度和湿度稳定性,且量子效率同样如此。尽管具有这些类似性,但LAG:Ce呈现与其YAG对应物不同的峰发射波长;在镱情况下,此峰波长为约340nm。然而,此发射波长仍不够短以致于无法在适当情况下理想地用于某些应用,例如背光应用和一般照明应用。

[0008] 因此,业内、尤其在与背光技术和一般照明相关的领域中需要就温度和湿度稳定性来说与石榴石结构相当但同时具有在约550nm到约600nm范围内的峰发射波长的磷光体。

发明内容

[0009] 本发明实施例涉及以铝酸盐为主的发黄绿光和黄光的磷光体,其用于白色LED、一般照明以及LED和背光显示器中。

[0010] 在本发明的一个实施例中,经铈激活的发黄绿光到黄光的铝酸盐磷光体包含稀土镱、至少一种碱土金属、铝、氧、至少一种卤素和至少一种非镱稀土元素,其中所述磷光体经配置以吸收波长在约380nm到约480nm范围内的激发辐射,且发射峰发射波长在约550nm到约600nm范围内的光。

[0011] 在本发明的另一实施例中,发黄绿光到黄光的铝酸盐磷光体包含卤化铝酸盐、 M^{2+}X_2 添加剂和铈激活剂;其中 M^{2+} 是选自由Mg、Sr、Ca和Ba组成的群组的二价碱土金属;X是选自由F、Cl、Br和I组成的群组的卤素;且其中 M^{2+}X_2 添加剂是以至多约5wt%(包括上端点)的量包括在磷光体中。

[0012] 在本发明的另一实施例中,发黄绿光到黄光的磷光体包含具有式 $\text{A}_3\text{B}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{C}_y:\text{Ce}^{3+}$ 的卤化铝酸盐,其中A是Lu、La、Sc、Gd或Tb中的至少一者;B是Mg、Sr、Ca或Ba中的至少一者;C是F、Cl、Br或I中的至少一者;且y为约2x,但y可比2x小至多5%、10%、25%和50%的量(按化学计量)。发黄绿光到黄光的卤化铝酸盐磷光体包含铝酸盐,其经配置以吸收波长在约420nm到约480nm范围内的激发辐射,且发射峰发射波长在约550nm到约600nm范围内的光。

[0013] 在本发明的另一实施例中,发黄绿光到黄光的卤化铝酸盐磷光体具有下式: $(\text{Lu}_{1-x-y}\text{A}_x\text{Ce}_y)_3\text{B}_z\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{C}_{2z}$;其中A是Sc、La、Gd和Tb中的至少一者;B是Mg、Sr、Ca和Ba中的至少一者;C是F、Cl、Br和I中的至少一者; $0 \leq x \leq 0.5$; $0.001 \leq y \leq 0.2$;且 $0.001 \leq z \leq 0.5$ 。在此实施例中,A可为Gd;B可为Ba或Sr;且C可为F。

[0014] 本发明的其它实施例涉及一般照明或白色LED,其包含:辐射源,其经配置以提供波长大于约280nm的辐射;经铈激活的发黄绿光到黄光的铝酸盐磷光体,所述磷光体包含稀土镱、至少一种碱土金属、铝、氧、至少一种卤素和至少一种非镱稀土元素,其中所述磷光体经配置以吸收波长在约380nm到约480nm范围内的激发辐射,且发射峰发射波长在约550nm到约600nm范围内的光。此实施例包括发红光磷光体或发黄光磷光体中的至少一者。涉及一般照明或白色LED的替代实施例可包含:辐射源,其经配置以提供波长大于约280nm的辐射;发黄绿光到黄光的磷光体,所述磷光体包含具有式 $\text{A}_3\text{B}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{C}_y:\text{Ce}^{3+}$ 的卤化铝酸盐,其中A是Lu、La、Sc、Gd或Tb中的至少一者;B是Mg、Sr、Ca或Ba中的至少一者;C是F、Cl、Br或I中的至少一者;其中y约等于或小于2x;和发红光磷光体或发黄光磷光体中的至少一者。

附图说明

[0015] 图1显示具有不同MgF₂添加剂浓度的Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al₅O₁₂的SEM形貌,其说明随着MgF₂添加剂的量增大,粒径变大且更均匀;

[0016] 图2是一系列具有不同MgF₂添加剂浓度的例示性Y_{2.91}Ce_{0.09}Al₅O₁₂磷光体的x射线衍射(XRD)图案;

[0017] 图3是一系列具有不同MgF₂添加剂浓度的例示性Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al₅O₁₂磷光体的x射线衍射(XRD)图案;

[0018] 图4是一系列具有5wt%MgF₂添加剂和5wt%SrF₂添加剂的例示性Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al₅O₁₂磷光体的x射线衍射(XRD)图案;

[0019] 图5是一系列具有不同MgF₂添加剂水平的例示性Y_{2.91}Ce_{0.09}Al₅O₁₂磷光体的发射光谱,所述发射光谱是通过用蓝色LED激发磷光体获得;

[0020] 图6是在蓝色LED激发下一系列具有不同MgF₂添加剂浓度的例示性Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al₅O₁₂磷光体的正规化发射光谱;

[0021] 图7是在蓝色LED激发下具有不同MgF₂添加剂的Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al₅O₁₂磷光体的发射光谱;

[0022] 图8是在蓝色LED激发下具有不同MgF₂添加剂的Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al₅O₁₂磷光体的正规化发射光谱;结果显示具有特定量的MgF₂添加剂的Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al₅O₁₂的发射峰移位到短波长,且MgF₂添加剂的量越大,发射峰波长越短;

[0023] 图9是具有5wt%MgF₂和5wt%SrF₂添加剂的Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al₅O₁₂磷光体的正规化发射光谱,其中所述磷光体已经蓝色LED激发;将结果与不含卤化盐添加剂的对照试样进行比较;结果说明,与SrF₂合成化合物相比,MgF₂合成化合物的发射峰移位到更短波长;

[0024] 图10显示一系列例示性Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al₅O₁₂磷光体的发射波长如何随着SrF₂添加剂浓度增大而减小;

[0025] 图11是一系列具有不同MgF₂添加剂浓度的例示性Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al₅O₁₂磷光体的正规化激发光谱,其显示在MgF₂添加剂浓度增大时,激发光谱变得更窄;

[0026] 图12显示具有5wt%MgF₂添加剂的例示性Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al₅O₁₂磷光体的温度依赖性;

[0027] 图13显示包括例示性以铝酸盐为主的发绿光磷光体的白色LED的光谱,所述发绿光磷光体具有式Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al₅O₁₂且含有5wt%SrF₂添加剂;所述白色LED还包括具有式(Ca_{0.2}Sr_{0.8})AlSiN₃:Eu²⁺的红色磷光体,且在用发射蓝光的InGaN LED激发绿色和红色磷光体二者时,所得白光具有色彩性质CIE x=0.24和CIE y=0.20。

[0028] 图14是具有以下组份的白色LED的光谱:蓝色InGaN LED、具有3wt%或5wt%添加剂且具有式Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al₅O₁₂的绿色石榴石、具有式(Ca_{0.2}Sr_{0.8})AlSiN₃:Eu²⁺的红色氮化物或具有式(Sr_{0.5}Ba_{0.5})₂SiO₄:Eu²⁺的硅酸盐,其中白光具有色彩坐标CIE(x=0.3,y=0.3)。

[0029] 图15是图14的白色LED系统的光谱,在此情况下在3,000K下测量。

[0030] 图16是一个表格,其给出通式(Lu_{1-x-y}A_xCe_y)₃B_zAl₅O₁₂C_{2z}的例示性磷光体,其中A是Gd,B是Ba或Sr,且C是F;所述表格还列示所发射光的比较CIE x和y坐标、峰发射波长(nm)、相对强度和D50粒径(微米)。

[0031] 图17A到B显示,这些卤化铝酸盐的峰发射波长随Gd水平增加而总体上在约550nm

到约580nm范围内,其中对于Ba系列,Ba水平按化学计量固定在0.15,且其中Sr水平按化学计量固定在0.34;且

[0032] 图18A到B是Ba系列和Sr系列磷光体二者的x射线衍射图案,其发光度数据绘示在图17A到B中。

具体实施方式

[0033] 过去,如果所需应用是高功率LED照明或非特殊一般性质的冷白色照明,那么经稀土铈激活的钇铝石榴石化合物(YAG:Ce)一直是磷光体材料的最常见选择之一。正如人们所预期,在LED芯片提供所得白光的蓝光分量和用于磷光体的激发辐射(其中磷光体通常提供所得产物白光的黄色/绿色成份)两种情况下,在一般照明中需要高效组份。

[0034] 如本发明的前一节中所讨论,YAG:Ce展示此所需高效率,具有大于约95%的量子效率,且因此,对此数进行改进似乎为艰巨的任务。但业内已知LED芯片的效率随着发射波长的减小而增大,且因此,无论如何,在理论上,如果与在较短波长下发射的LED芯片配对的磷光体可由较短波长激发,那么一般照明系统的效率将增强。遗憾的是,伴随此策略的问题是,当YAG:Ce磷光体的蓝色激发辐射的波长降到低于约460nm的水平时,其发射效率会减小。

[0035] 当然,此使得YAG:Ce实际上应仅与具有不小于约450nm到460nm的发射波长的LED芯片配对。但业内还已知,磷光体的激发辐射的光子能强烈地取决于围绕激活剂阳离子(铈)的阴离子多面体的结构(在此情况下包含氧原子)。因而断定,如果以石榴石为主的磷光体的激发范围相对于YAG:Ce磷光体可朝向较短波长延伸,那么系统的效率可增强。因此,本发明的一个目标包括改变此阴离子多面体的结构和性质以使激发范围移位,磷光体“期望”在维持(或甚至改进)许多石榴石展示的增强性质的同时看到比传统YAG:Ce短的波长。

[0036] 本发明将分成以下章节:首先将给出本发明卤化铝酸盐的化学描述(使用化学计量式),之后简单说明可用于产生其的可行合成方法。然后将讨论本发明卤化铝酸盐的结构、以及其与实验数据的关系,所述实验数据包含在纳入某些卤素掺杂剂后的波长和光致发光变化。最后,利用例示性数据呈递这些发黄绿光和黄光的磷光体可在白光照明、一般照明和背光应用中所发挥的作用。

[0037] 本发明以卤化铝酸盐为主的磷光体的化学描述

[0038] 本发明的以铝酸盐为主的发黄光到绿光磷光体含有碱土和卤素成份二者。这些掺杂剂用于达成所需光电发射强度和光谱性质,但碱土和卤素同时取代提供一种自给电荷平衡的事实也是偶然的。另外,可存在与晶胞尺寸的总体变化相关的其它有利补偿:尽管用Sc、La、Gd和/或Tb中的任一者取代Lu(个别地或组合)往往可扩大或缩小晶胞的尺寸,但用卤素取代氧时可出现相反效应。

[0039] 有若干方式描述本发明磷光体的式。在一个实施例中,掺杂铈的以铝酸盐为主的发黄光磷光体可由式 $(Lu_{1-a-b-c}Y_aTb_bAc)_3(Al_{1-d}Ba)_5(O_{1-e}Ce)_{12}:Ce, Eu$ 描述,其中A选自由Mg、Sr、Ca和Ba组成的群组;B选自由Ga和In组成的群组;C选自由F、Cl和Br组成的群组; $0 \leq a \leq 1$; $0 \leq b \leq 1$; $0 < c \leq 0.5$; $0 \leq d \leq 1$; 且 $0 < e \leq 0.2$ 。单独或组合使用的“A”元素可为碱土元素Mg、Sr、Ca和Ba中的任一者,其极有效地使发射波长移位到较短值。这些化合物在本发明中可称为“以卤化LAG为主”的铝酸盐,或简称为“卤化铝酸盐”。

[0040] 在替代实施例中,本发明的以铝酸盐为主的发黄光到绿光磷光体可由式 $(Y,A)_3(A_1,B)_5(O,C)_{12}:Ce^{3+}$ 描述,其中A是Tb、Gd、Sm、La、Lu、Sr、Ca和Mg中的至少一者,包括所述元素的组合,其中所述元素对Y的取代量按化学计量在约0.1%到约100%范围内。B是Si、Ge、B、P和Ga中的至少一者,包括组合,且这些元素按化学计量以在约0.1%到约100%范围内的量取代A1。C是F、Cl、N和S中的至少一者,包括组合,其按化学计量以在约0.1%到约100%范围内的量取代氧。

[0041] 在替代实施例中,本发明的以铝酸盐为主的发黄光到绿光磷光体可由式 $(Y_{1-x}Ba_x)_3Al_5(O_{1-y}C_y)_{12}:Ce^{3+}$ 描述,其中x和y各自在约0.001到约0.2的范围内。

[0042] 在替代实施例中,以铝酸盐为主的发黄绿光到绿光磷光体可由式 $(A_{1-x}B_x^{2+})_mAl_5(O_{1-y}C_y^{1-})_n:Ce^{3+}$ 描述,其中A选自由Y、Sc、Gd、Tb和Lu组成的群组;B选自由Mg、Sr、Ca和Ba组成的群组;C选自由F、Cl和Br组成的群组; $0 \leq x \leq 0.5$; $0 < y \leq 0.5$; $2 \leq m \leq 4$; 且 $10 \leq n \leq 14$ 。

[0043] 在替代实施例中,以铝酸盐为主的发黄绿光到绿光磷光体可由式 $(A_{1-x}B_x^{2+})_mAl_5(O_{1-y}C_y^{1-})_n:Ce^{3+}$ 描述,其中A选自由Y、Sc、Gd、Tb和Lu组成的群组;B选自由Mg、Sr、Ca和Ba组成的群组;C选自由F、Cl和Br组成的群组; $0 \leq x \leq 0.5$; $0 \leq y \leq 0.5$; $2 \leq m \leq 4$; 且 $10 \leq n \leq 14$; 前提条件是m不等于3。

[0044] 在替代实施例中,以铝酸盐为主的发黄绿光到绿光磷光体可由式 $(A_{1-x}B_x^{2+})_mAl_5(O_{1-y}C_y^{1-})_n:Ce^{3+}$ 描述,其中A选自由Y、Sc、Gd、Tb和Lu组成的群组;B选自由Mg、Sr、Ca和Ba组成的群组;C选自由F、Cl和Br组成的群组; $0 \leq x \leq 0.5$; $0 \leq y \leq 0.5$; $2 \leq m \leq 4$; 且 $10 \leq n \leq 14$; 前提条件是n不等于12。

[0045] 在替代实施例中,以铝酸盐为主的发黄光到绿光磷光体可由式 $(Lu_{1-x-y}A_xCe_y)_3B_zAl_5O_{12}C_{2z}$ 描述,其中A是Sc、La、Gd和Tb中的至少一者;B是碱土Mg、Sr、Ca和Ba中的至少一者;C是卤素元素F、Cl、Br和I中的至少一者;且参数x、y、z的值是 $0 \leq x \leq 0.5$; $0.001 \leq y \leq 0.2$; 且 $0.001 \leq z \leq 0.5$ 。应注意,对于本发明中的所述式,“……中的至少一者”意指所述群组中的元素可个别地或组合出现在磷光体中,其中所述元素中的任一者的任何组合均为容许的,条件是所述群组的总量就总体化学计量量来说满足指定给其的规定。

[0046] 所属领域的技术人员应认识到,如果C和B组份以碱土盐(例如, $B^{2+}C_2$)的形式添加到起始材料混合物中,那么在处理步骤(例如烧结)后,C(卤素)与B(碱土)的量之间的关系可不总是以2:1(就化学计量来说)的预期比率存在于磷光体产物中。这是因为已知卤素组份具有挥发性,且在一些情况下,相对于B,一些C会损失,由此最终磷光体产物中C对B的比率会小于2:1。因此,在本发明的替代实施例中,C的量在数值上比上一段落中的式中的 $2z$ 小至多5%的量。在多个其它实施例中,按化学计量,C的量比 $2z$ 小至多10%、25%和50%的量。

[0047] 合成

[0048] 可使用多种方法来合成本发明的以铝酸盐为主的发黄绿光到黄光的磷光体,所述方法可涉及固态反应机制以及液体混合技术二者。液体混合包括诸如共沉淀和溶胶-凝胶技术等方法。

[0049] 制备的一个实施例涉及固态反应机制,其包含以下步骤:

[0050] (a)组合所需量的起始材料 CeO_2 、 Y_2O_3 、镨盐(包括镨的硝酸盐、碳酸盐、卤化物和/或氧化物)、其它稀土Sc、La、Gd和Tb的盐以及 $M^{2+}X_2$ (其中M是选自由Mg、Sr、Ca和Ba组成的群组的二价碱土金属,且X是选自由F、Cl、Br和I组成的群组的卤素)以形成起始粉末的混合

物；

[0051] (b)使用任一常规方法(例如球磨)干式混合步骤(a)的起始粉末混合物,且使用球磨的典型混合时间大于约2小时(在一个实施例中约为8小时)；

[0052] (c)在约1400℃到约1600℃的温度下在还原氛围(此氛围的目的是还原以氨为主的化合物)中,将步骤(b)的混合起始粉末烧约6小时到约12小时；

[0053] (d)压碎步骤(c)的烧结产物,并用水对其进行洗涤；和

[0054] (e)干燥步骤(d)的洗涤产物,其中干燥条件可为在约150℃的温度下约12小时的时间。

[0055] 本发明的铝酸盐可通过液体混合技术来合成。使用共沉淀来合成具有式 $\text{Lu}_{2.985}\text{Ce}_{0.015}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的非卤化LAG化合物的实例已由李H.-L.(H.-L.Li)等人描述于标题为“通过共沉淀途径制作透明的掺杂铈的镨铝石榴石陶瓷(Fabrication of Transparent Cerium-Doped Lutetium Aluminum Garnet Ceramics by Co-Precipitation Routes)”的论文,美国陶瓷学会会志(J.Am.Ceram.Soc.)89[7]2356到2358(2006)中。这些非卤化LAG化合物不含碱土成份。所述论文的全文并入本文中,如所预计一样,可使用类似的共沉淀方法来产生本发明具有碱土成份的卤化LAG。

[0056] 使用溶胶-凝胶技术合成卤化YAG化合物的实例已描述于E.麦克法兰(E.McFarland)等人的标题为“磷光体材料(Phosphor materials)”的美国专利6,013,199(颁予赛美科技(Symyx Technologies))中。这些(可能)卤化YAG化合物不含碱土成份。此专利的全文并入本文中,如所预计一样,可使用类似的溶胶-凝胶方法来产生本发明具有碱土成份的卤化YAG化合物。

[0057] 图1显示例示性 $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 磷光体的SEM形貌,所述磷光体具有不同的 MgF_2 添加剂浓度,且经由上述固态机制合成。由扫描电子显微镜(SEM)展现的形貌显示,随着 MgF_2 添加剂的量增大,粒径变大且更均匀。

[0058] 本发明发黄绿光到黄光的铝酸盐的晶体结构

[0059] 本发明发黄绿到黄铝酸盐的晶体结构与钇铝石榴石 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 类似,且与此充分研究的YAG化合物一样,本发明铝酸盐可属于Ia3d空间群(第230号)。关于YAG的此空间群已由Y.库如(Y.Kuru)等人在标题为“钇铝石榴石作为Ca和Si的清除剂(Yttrium Aluminum Garnet as a Scavenger for Ca and Si)”的论文,美国陶瓷学会会志(J.Am.Ceram.Soc.)91[11]3663到3667(2008)中讨论。如Y.库如等人所描述,YAG具有由160个原子(8个式单位)/单位晶胞组成的复晶体,其中 Y^{3+} 占据多重度24、Wyckoff字母“c”和位点对称性2.22的位置,且 O^{2-} 原子占据多重度96、Wyckoff字母“h”和位点对称性1的位置。两个 Al^{3+} 离子位于八面体6(a)位置上,而其余三个 Al^{3+} 离子位于四面体24(d)位点上。

[0060] YAG晶胞的晶格参数是 $a=b=c=1.2008\text{nm}$ 且 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 。然而期望用镨取代钇以扩大晶胞的尺寸,不期望改变晶胞轴间的角度,且所述材料将保留其立方体特征。

[0061] 图2显示一系列具有不同 MgF_2 添加剂浓度的例示性 $\text{Y}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 磷光体的x射线衍射(XRD)图案,其显示碱土和卤素(MgF_2)组份的添加如何使高角度衍射峰移位到较高 2θ 值。此意味着晶格常数相对于无碱土/卤素的YAG组份变小,且进一步指示 Mg^{2+} 被纳入晶格中,占据 Y^{3+} 位置。

[0062] 图3以与图2类似的方式显示一系列例示性磷光体的x射线衍射(XRD)图案,只是此

时化合物系列是具有不同MgF₂添加剂浓度的Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al₅O₁₂磷光体,其中研究以镨为主的化合物而非以铈为主的化合物。

[0063] 图4显示一系列具有5wt%MgF₂和5wt%SrF₂添加剂的例示性Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al₅O₁₂磷光体的x射线衍射(XRD)图案:此实验显示Mg成份对Sr成份的比较。数据显示,在Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al₅O₁₂晶格中具有MgF₂添加剂的情况下,高角度衍射峰移动到较大2 θ 值,此意味着晶格常数变小。或者,在具有SrF₂添加剂的情况下,高角度衍射峰移动到较小2 θ 值,此意味着晶格常数增大。所属领域的技术人员应明白,Mg²⁺和Sr²⁺二者均纳入Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al₅O₁₂晶格中并占据Lu³⁺位置。发生这些峰移位是因为离子半径为0.72Å的Mg²⁺小于Lu³⁺(0.86 Å),而Sr²⁺(1.18 Å)大于Lu³⁺。

[0064] 碱土和卤素对光学性质的影响机制

[0065] 在本发明的一个实施例中,Ce³⁺是以铝酸盐为主的磷光体中的发光激活剂。Ce³⁺离子的4f与5d能阶之间的跃迁对应于用蓝光激发磷光体;从磷光体发射绿光是相同电子跃迁的结果。在铝酸盐结构中,Ce³⁺位于由六个氧离子的多阴离子结构形成的八面体位点的中心。所属领域的技术人员应了解,根据晶体场理论,周围阴离子(其还可描述为配体)诱导中心阳离子的5d电子上的静电势。5d能阶分裂是10Dq,其中已知Dq取决于特定配体物质。从光谱化学系列可看出,卤化物的Dq小于氧的Dq,且由此断定,在氧离子由卤离子替代时,Dq将相应地减小。

[0066] 此意味着,带隙能量(换句话说,4f与5d电子能阶之间的能量差)将随着在围绕激活剂离子的多阴离子笼中氧离子经卤离子取代而增大。这是为何发射峰随着卤素取代而移位到较短波长的原因。同时,在形成八面体位点的氧多阴离子结构中引入卤离子的情况下,对应阳离子也可替代一部分Lu(和/或Sc、La、Gd和Tb)含量。如果替代Lu(和/或其它稀土)的阳离子是较小的阳离子,那么结果为发射峰朝向光谱的蓝色末端移位。所发射发光将具有比原本可发生的波长短的波长。相反,如果替代Lu的阳离子是较大的阳离子(例如Sr或Ba),那么结果为发射峰朝向光谱的红色末端移位。在这种情况下,所发射发光将具有较长波长。

[0067] 与卤化物的效应组合,如果期望蓝移,那么作为碱土取代物的Mg是比Sr更好的选择,且此将以实验方式显示于本发明的以下部分中。还已知LAG发射峰由于自旋轨道耦合为双峰。在发生蓝移时,具有较短波长的发射偏移且其强度相应增大。此趋势不仅有助于发射的蓝移,而且也增强光致发光。

[0068] 图5是一系列具有不同MgF₂添加剂水平的例示性Y_{2.91}Ce_{0.09}Al₅O₁₂磷光体的发射光谱,所述发射光谱是通过用蓝色LED激发磷光体获得。此数据显示,随着MgF₂的量增大,光致发光强度增大且峰发射波长移位到较短值。尽管在图5上未显示,但本发明者具有针对在起始粉末中添加5wt%BaF₂的数据:此磷光体显示相对于所述三个含镁磷光体光致发光强度显著增大,且峰发射波长与1wt%试样的峰发射波长大致相同。

[0069] 图5的数据的正规化版本显示于图6中。图6是在蓝色LED激发下相同的一系列具有不同MgF₂添加剂浓度的例示性Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al₅O₁₂磷光体的正规化发射光谱,但其中将光致发光强度正规化到单一值以突出Y_{2.91}Ce_{0.09}Al₅O₁₂的发射峰随着MgF₂添加剂的量增大而移位到短波长。MgF₂添加剂的量越大,发射峰波长越短。此趋势与Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al₅O₁₂磷光体所展示趋势相同,如下文中将证实。

[0070] 图7是一系列具有不同MgF₂添加剂水平的例示性Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al₅O₁₂磷光体的发射光

谱,所述发射光谱是通过用蓝色LED激发磷光体获得。此数据类似于图5的数据,只是研究以镱为主而非以钇为主的化合物。与钇数据一样,镱的此数据显示类似的发射波长移位趋势,但光致发光强度的趋势可能不类似。

[0071] 图7的 $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 发射光谱已经正规化以强调添加卤素盐对峰发射波长的影响;数据的正规化版本显示于图8中。如在钇情况下一样,随着 MgF_2 添加剂的量增大,峰发射移位到较短波长;换句话说, MgF_2 添加剂的量越大,发射峰波长越短。在 MgF_2 添加剂的量从0(无添加剂)增大到约5wt%添加剂时,观察到波长移位的量为约40nm;从约550nm移位到约510nm。

[0072] 图5到8中的每一图表将其各自光谱绘示为具有增大添加剂浓度的一系列磷光体组合物(以无添加剂开始,且以系列的5wt%的最高浓度结束)。为强调 SrF_2 添加剂与 MgF_2 添加剂(换句话说,具有Sr碱土和氟含量的磷光体与具有Mg碱土和氟含量的磷光体)的比较,磷光体已一起绘示在图9中:无添加剂的磷光体、具有5wt% SrF_2 的磷光体和具有5wt% MgF_2 的磷光体。所述磷光体是以试样 $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 为主。

[0073] 图9中的发射光谱数据已经正规化以更好地强调因纳入卤素和碱土而产生的对光学性质的影响。在用蓝色LED激发时,结果说明在添加 MgF_2 和 SrF_2 下,发射峰移位到较短波长。无添加剂的 $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 试样显示约550nm的峰发射波长;在5wt% SrF_2 添加剂下,峰发射波长移位到约535nm,且在5wt% MgF_2 添加剂下,波长甚至进一步移位到约510nm。

[0074] 图10显示随着 SrF_2 添加剂的浓度增大,一系列例示性 $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 磷光体的发射波长如何减小。峰发射波长已绘示为随 SrF_2 添加剂的量变化;测试具有1wt%、2wt%、3wt%和5wt%的 SrF_2 添加剂含量的试样。结果显示,对于1wt%和2wt%的试样,峰发射波长大致相同,波长为约535nm;随着 SrF_2 添加剂增大到3wt%,峰发射波长减小到约533nm。在 SrF_2 添加剂进一步增加到5wt%下,峰波长急剧降到约524nm。

[0075] 激发光谱和温度依赖性

[0076] 图11是一系列具有不同 MgF_2 添加剂浓度的例示性 $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 磷光体的正规化激发光谱,其显示在 MgF_2 添加剂浓度增大时,激发光谱变得更窄。数据显示,本发明的以铝酸盐为主的发绿光磷光体呈现在约380nm到约480nm范围内的宽波长频带,在所述范围内磷光体可被激发。

[0077] 本发明石榴石磷光体的热稳定性是由具有5wt% MgF_2 添加剂的含镱化合物 $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 例示;在图12中比较其与市售磷光体 $\text{Ce}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的热稳定性。可观察到, $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 化合物的热稳定性甚至比YAG更好。

[0078] 背光和白光照明系统应用

[0079] 根据本发明的其它实施例,本发明的以铝酸盐为主的发绿光磷光体可用于白光照明系统(通常称作“白色LED”)和背光配置中以用于显示应用。所述白光照明系统包含:辐射源,其经配置以发射波长大于约280nm的辐射;和掺杂卤阴离子的绿色铝酸盐磷光体,所述磷光体经配置以吸收至少一部分来自辐射源的辐射且发射峰波长在480nm到约650nm范围内的光。

[0080] 图13显示白色LED的光谱,所述白色LED包括具有式 $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 且具有5wt% SrF_2 添加剂的例示性以铝酸盐为主的发绿光磷光体。此白色LED进一步包括具有式 $(\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 的红色磷光体。在用发射蓝光的InGaN LED激发绿色铝酸盐和红色

氮化物磷光体二者时,所得白光展示色彩坐标CIE $x=0.24$ 和CIE $y=0.20$ 。

[0081] 图14是具有以下组份的白色LED的光谱:蓝色InGaN LED、具有3wt%或5wt%添加剂且具有式 $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的绿色石榴石、具有式 $(\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 的红色氮化物或具有式 $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 的硅酸盐,其中白光具有色彩坐标CIE($x=0.3, y=0.3$)。显示最突出双峰的试样是标记“EG3261+R640”者,其中EG3261标识代表 $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 磷光体,其与在约640nm下发射的红色R640 $(\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 磷光体组合。标记LAG(3wt%MgF₂)+R640和LAG(5wt%SrF₂)+R640的两个峰展示在500nm到650nm的波长范围内所感知白光更均匀发射,此为业内所需属性。

[0082] 图15是图14的白色LED系统的光谱,在这种情况下在3,000K下测量。

[0083] 在本发明的实施例中,可与绿色铝酸盐结合使用的红色氮化物可具有通式 $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$,其中红色氮化物可进一步包含可选卤素,且其中红色氮化物磷光体中的氧杂质含量可小于等于约2重量%。黄绿硅酸盐可具有通式 $(\text{Mg}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$,其中碱土可个别地或以任一组合出现在化合物中,且其中磷光体可经F、Cl、Br或I(再次,个别地或以任一组合)卤化。

[0084] 呈表形式的光学和物理数据

[0085] 例示性数据的总结汇总于本说明书结尾的两个表中。表1中是具有三个不同MgF₂添加剂水平的以 $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 为主的磷光体的测试结果。表2汇总具有四种不同SrF₂添加剂的以 $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 为主的化合物的测试结果。这些结果概述并证实 $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 中的MgF₂和SrF₂添加剂将发射峰波长移位到较短波长,其中发射强度随着MgF₂和SrF₂浓度的增大而增大。粒径也随着MgF₂和SrF₂添加剂浓度的增大而增大。

[0086] 以铝酸盐为主的掺杂有稀土的发黄绿光到黄光的磷光体

[0087] 本发明者测试具体系列发黄绿光到黄光的卤化铝酸盐的稀土掺杂,其中磷光体具有通式 $(\text{Lu}_{1-x-y}\text{A}_x\text{Ce}_y)_3\text{B}_z\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{C}_{2z}$ 。如上文所揭示,A是Sc、La、Gd和Tb中的至少一者;B是碱土Mg、Sr、Ca和Ba中的至少一者;C是卤素元素F、Cl、Br和I中的至少一者;且参数x、y、z的值是 $0 \leq x \leq 0.5$; $0.001 \leq y \leq 0.2$; 且 $0.001 \leq z \leq 0.5$ 。在此系列磷光体中,稀土掺杂剂是Gd,且碱土是Ba或Sr。在此系列实验中测试的所有化合物中的卤素均为F。所测试具体铝酸盐的式显示于图16中。

[0088] 对于本发明来说,发绿光定义为具有约500nm到约550nm的峰发射波长。发射从约550nm延伸到约600nm可描述为含有从黄绿色改变到黄色的波长。在所述实验中,添加Gd掺杂使磷光体从实质上发绿光试样转化成实质上黄色试样;尽管未显示,但甚至进一步增加Gd浓度(对于Ba试样,从约0.33且对于Sr试样,从约0.13)使发射进一步朝向电磁波谱的黄色区域移位和移位到黄色区域中。使之一般化可较为困难,因为峰发射波长不仅取决于除镱以外存在的稀土掺杂剂(例如,除Lu以外的Gd)的选择和水平,且还取决于所纳入碱土和卤素的选择和量。在本发明中,卤化铝酸盐定义为在约550nm到约600nm的波长下在电磁波谱的黄绿到黄色区域中发射。发绿光卤化铝酸盐在实质上约500nm到约550nm范围内的峰波长下发射。对于发绿光铝酸盐,参见2011年7月12日提出申请的美国专利申请案第13/181,226号,其与本申请案授予同一受让人,且其全文以引用的方式并入本文中。

[0089] 图16和图17A到B中的数据显示,这些卤化铝酸盐的峰发射波长随Gd水平增加而总体在约550nm到约580nm的范围内,其中对于Ba系列,Ba水平按化学计量固定在0.15,且其中

对于Sr系列,Sr水平按化学计量固定在0.34(所述浓度是化学计量,意味着以数值计,而不是以重量计)。对于所有试样,Ce激活剂水平也按化学计量固定在0.03。具体来说,对于Ba试样,随着Gd的量按化学计量从0.07增加到0.17增加到0.33,峰发射波长分别从554nm增加到565nm增加到576nm。对于Sr试样,随着Gd的量按化学计量从0.03增加到0.07增加到0.13,峰发射波长分别从551nm增加到555nm增加到558nm。

[0090] Ba系列中的实际化合物分别为 $(\text{Lu}_{0.90}\text{Gd}_{0.07}\text{Ce}_{0.03})_3\text{Ba}_{0.15}\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{F}_{0.30}$ 、 $(\text{Lu}_{0.80}\text{Gd}_{0.17}\text{Ce}_{0.03})_3\text{Ba}_{0.15}\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{F}_{0.30}$ 和 $(\text{Lu}_{0.64}\text{Gd}_{0.33}\text{Ce}_{0.03})_3\text{Ba}_{0.15}\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{F}_{0.30}$ 。Sr系列中的所测试实际化合物分别为 $(\text{Lu}_{0.94}\text{Gd}_{0.03}\text{Ce}_{0.03})_3\text{Sr}_{0.34}\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{F}_{0.68}$ 、 $(\text{Lu}_{0.90}\text{Gd}_{0.07}\text{Ce}_{0.03})_3\text{Sr}_{0.34}\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{F}_{0.68}$ 和 $(\text{Lu}_{0.84}\text{Gd}_{0.13}\text{Ce}_{0.03})_3\text{Sr}_{0.34}\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{F}_{0.68}$ 。

[0091] 注意到,Sr系列与Ba系列相比发射相对较高的光致发光强度,但所属领域的技术人员了解应谨慎作出结论,因为若干其它变量(例如,Gd含量、碱土的和卤素浓度)同时变化。

[0092] 图16A到B中显示Ba系列和Sr系列磷光体二者的x射线衍射图案,其发光度数据绘示在图17A到B中。

[0093] 尽管已详细描述本发明的实施例和其优点,但应了解,可在不背离实施例的由所附权利要求书界定的精神和范围下作出多种变化、取代和改变。

[0094] 表1.具有不同 MgF_2 添加剂水平的 $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的测试结果

[0095]

$\text{MgF}_2(\text{wt}\%)$	CIE x	CIE y	发射峰波长(nm)	相对强度(%)	粒径D50(μm)
1	0.3635	0.5862	526.88	58.04	4.01
2	0.3554	0.5778	529.56	78.47	7.38
3	0.3336	0.5776	514.22	105.13	9.30

[0096] 表2具有不同 SrF_2 添加剂水平的 $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的测试结果

[0097]

$\text{SrF}_2(\text{wt}\%)$	CIE x	CIE y	发射峰波长(nm)	相对强度(%)	粒径D50(μm)
1	0.3677	0.5732	534.64	71.65	3.84
2	0.3677	0.5732	534.64	85.82	5.24
3	0.3555	0.5718	532.43	112.40	9.90
5	0.3405	0.5748	523.44	107.67	11.38

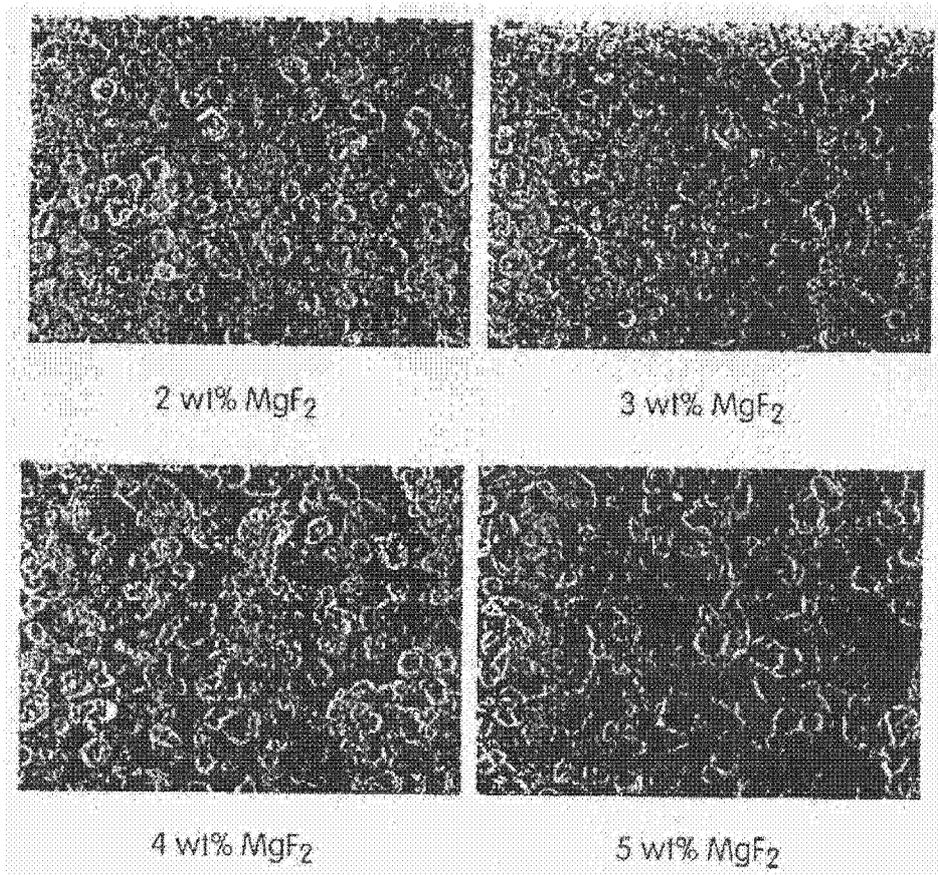


图1

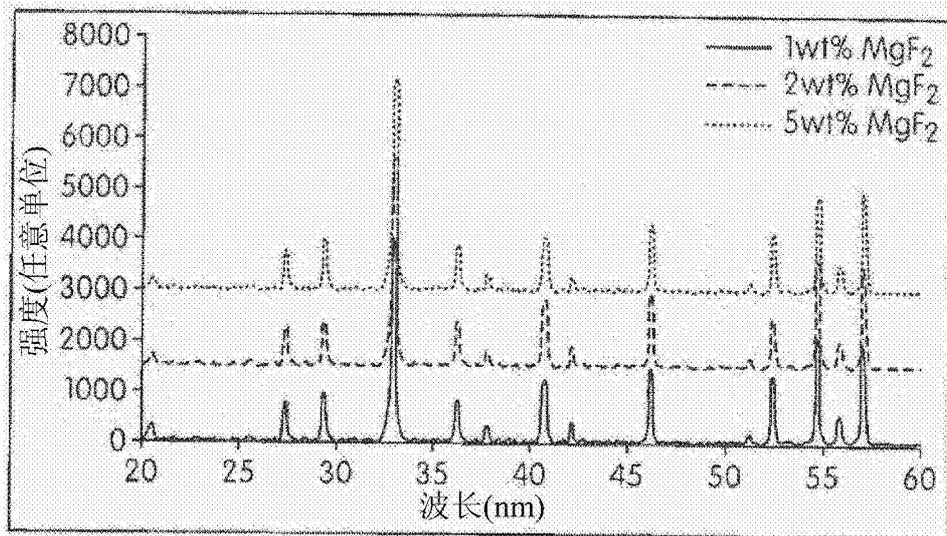


图2

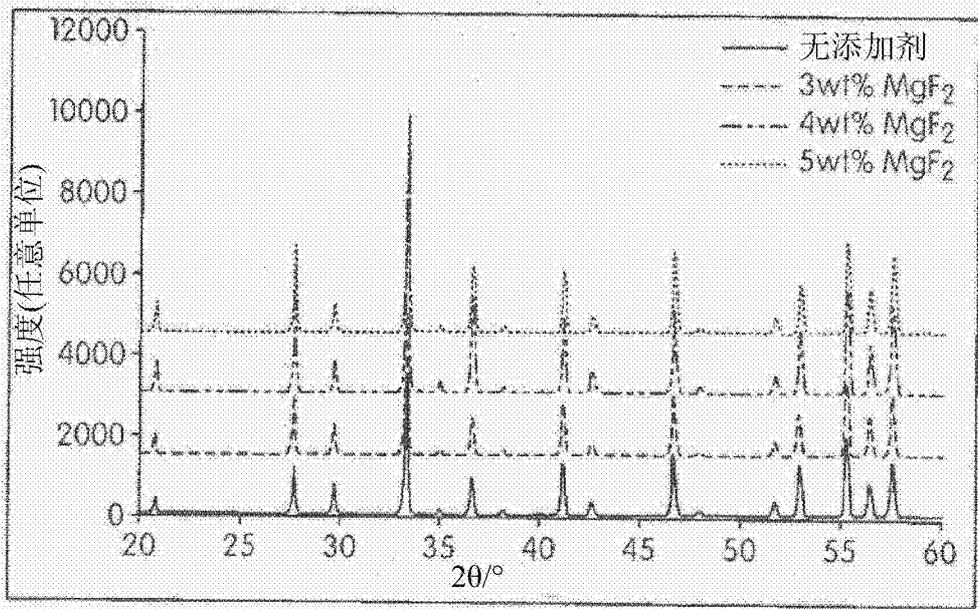


图3

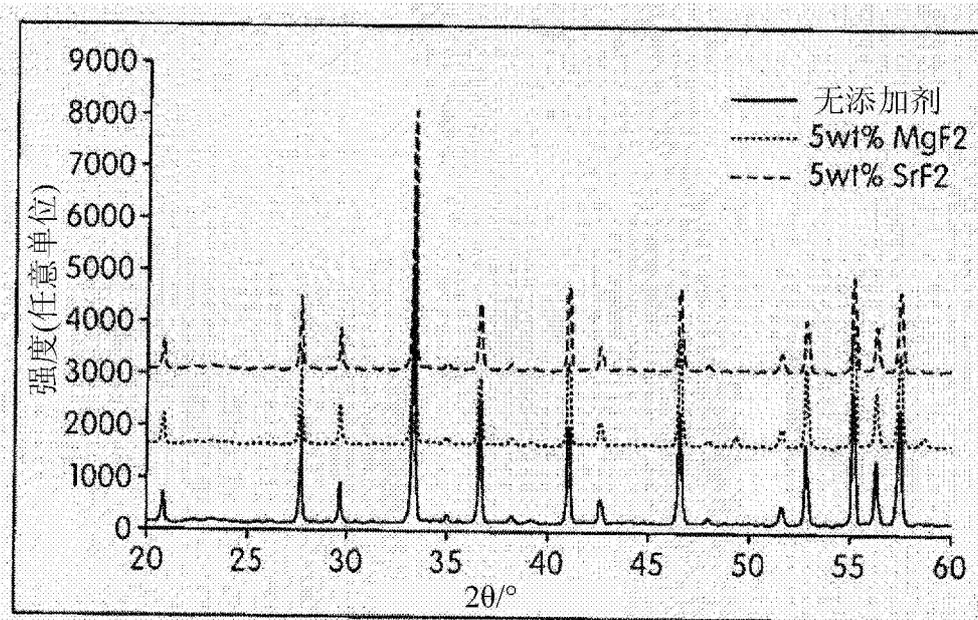


图4

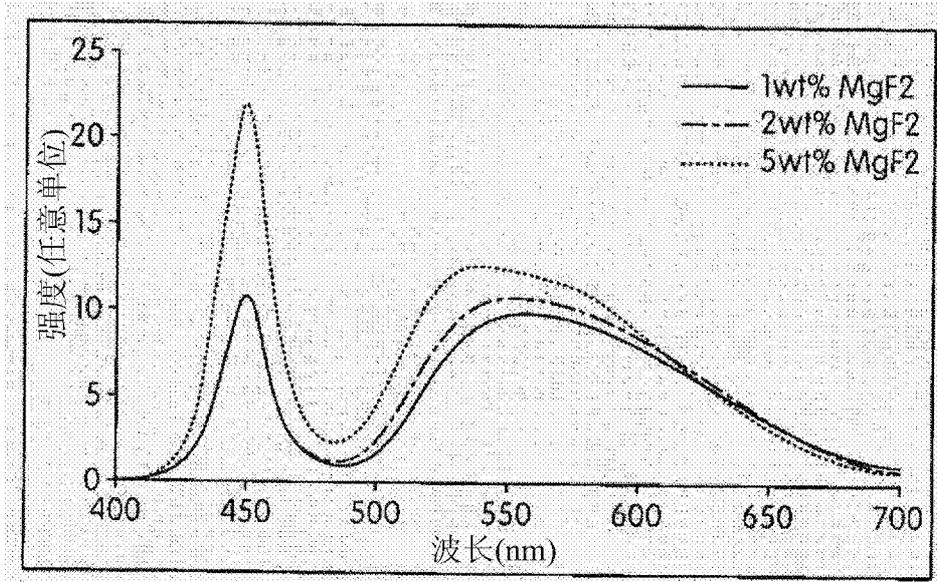


图5

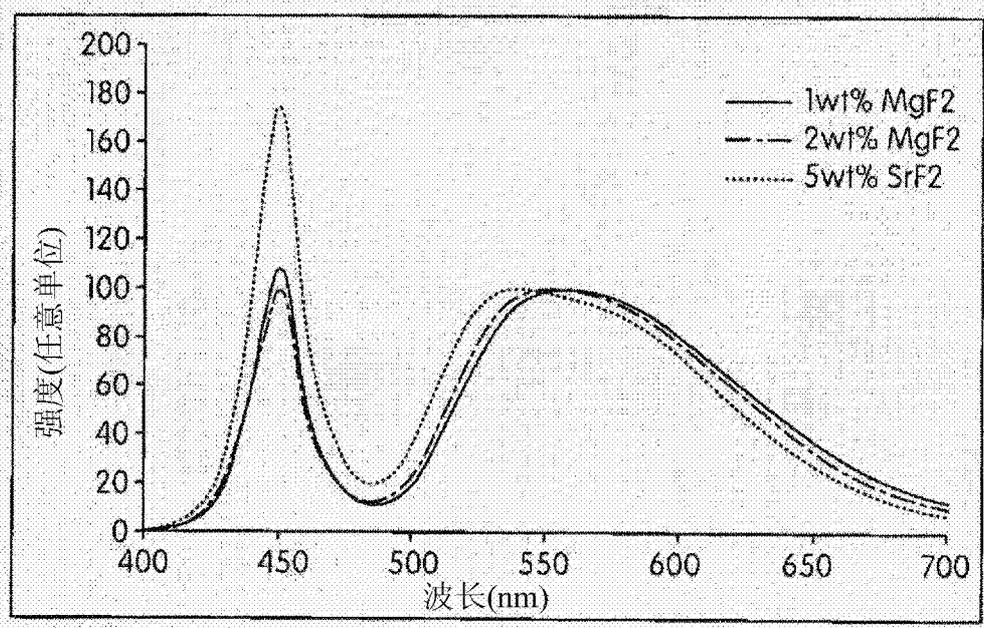


图6

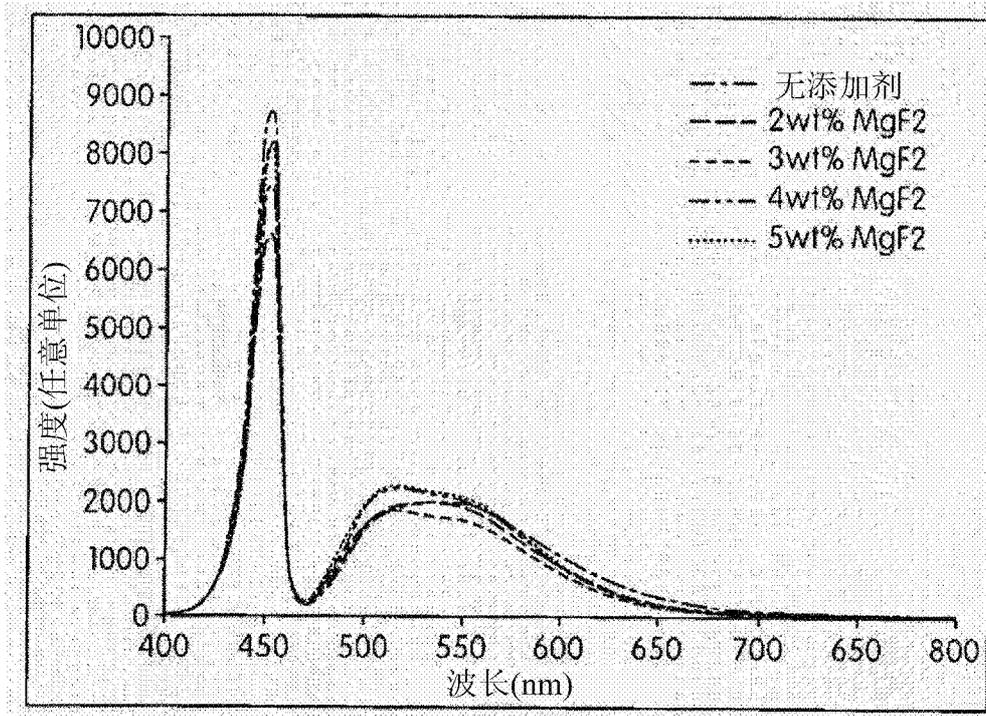


图7

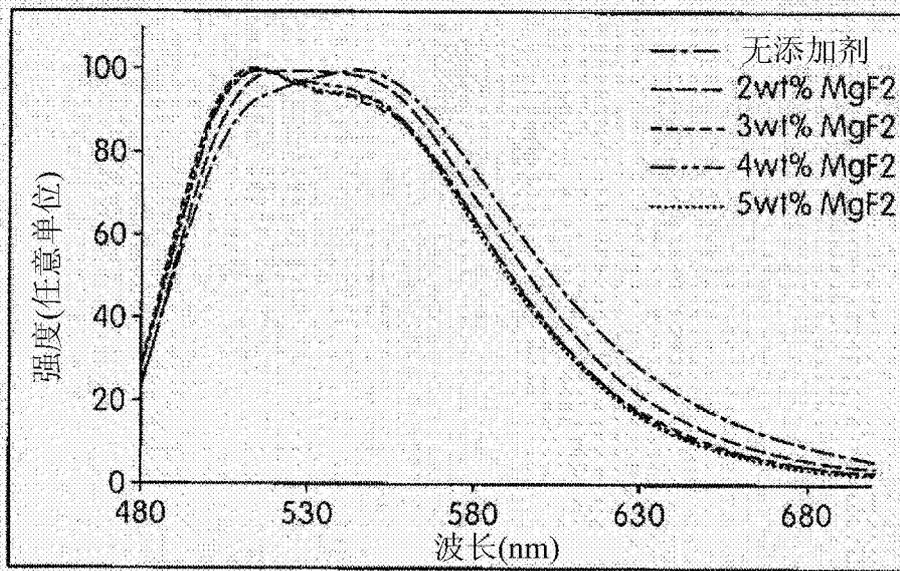


图8

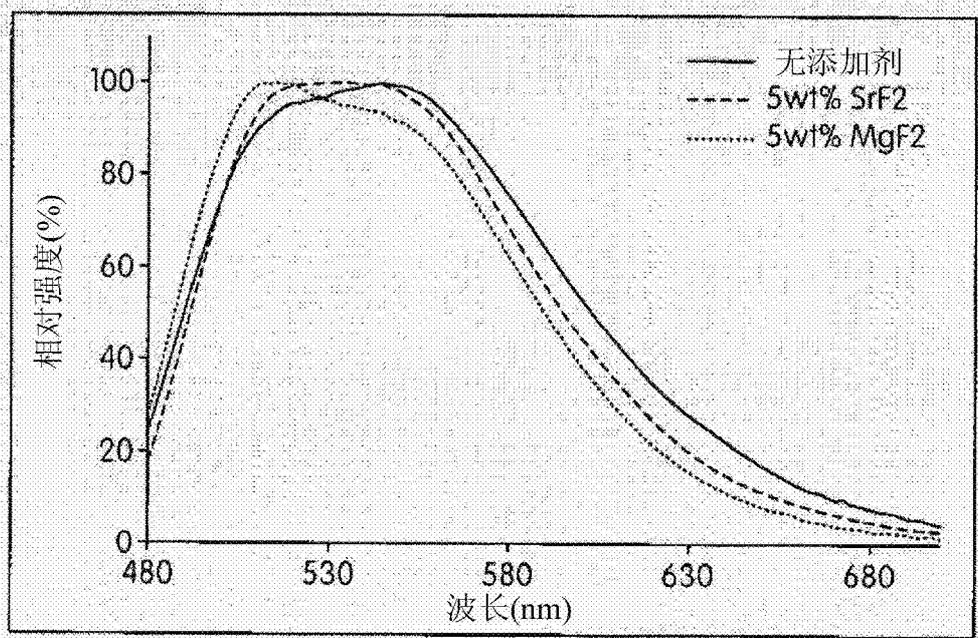


图9

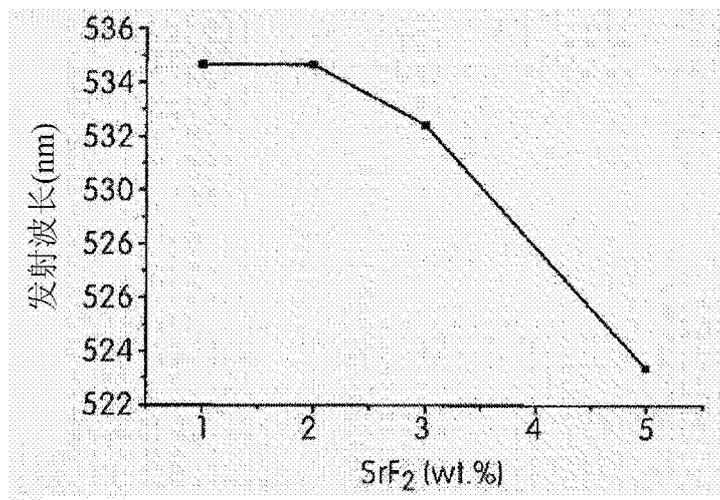


图10

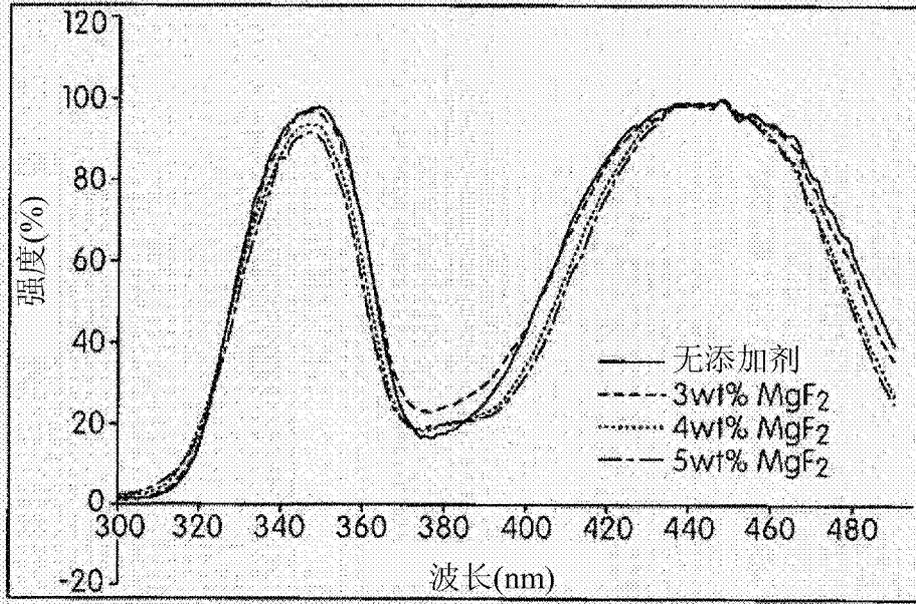


图11

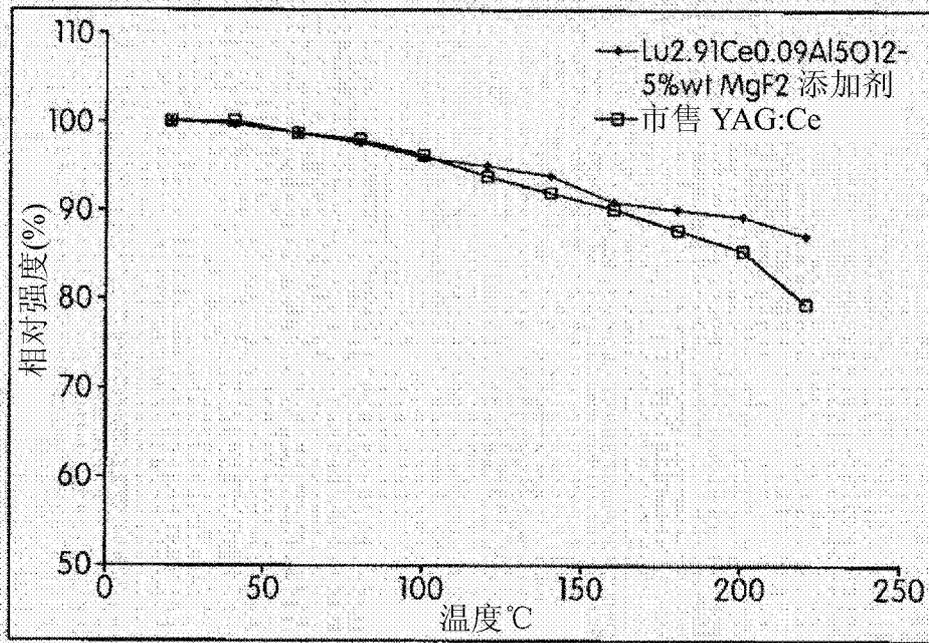


图12

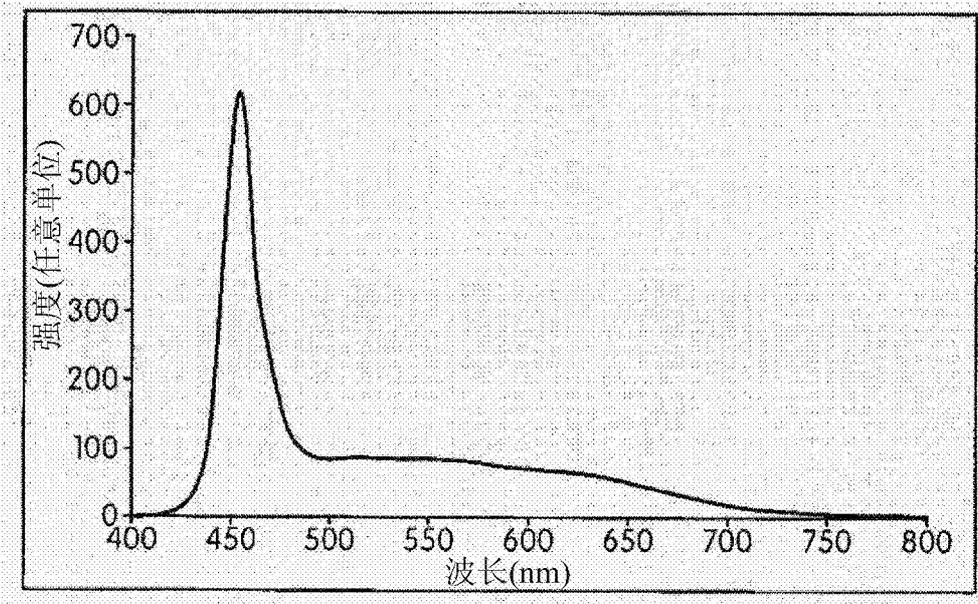


图13

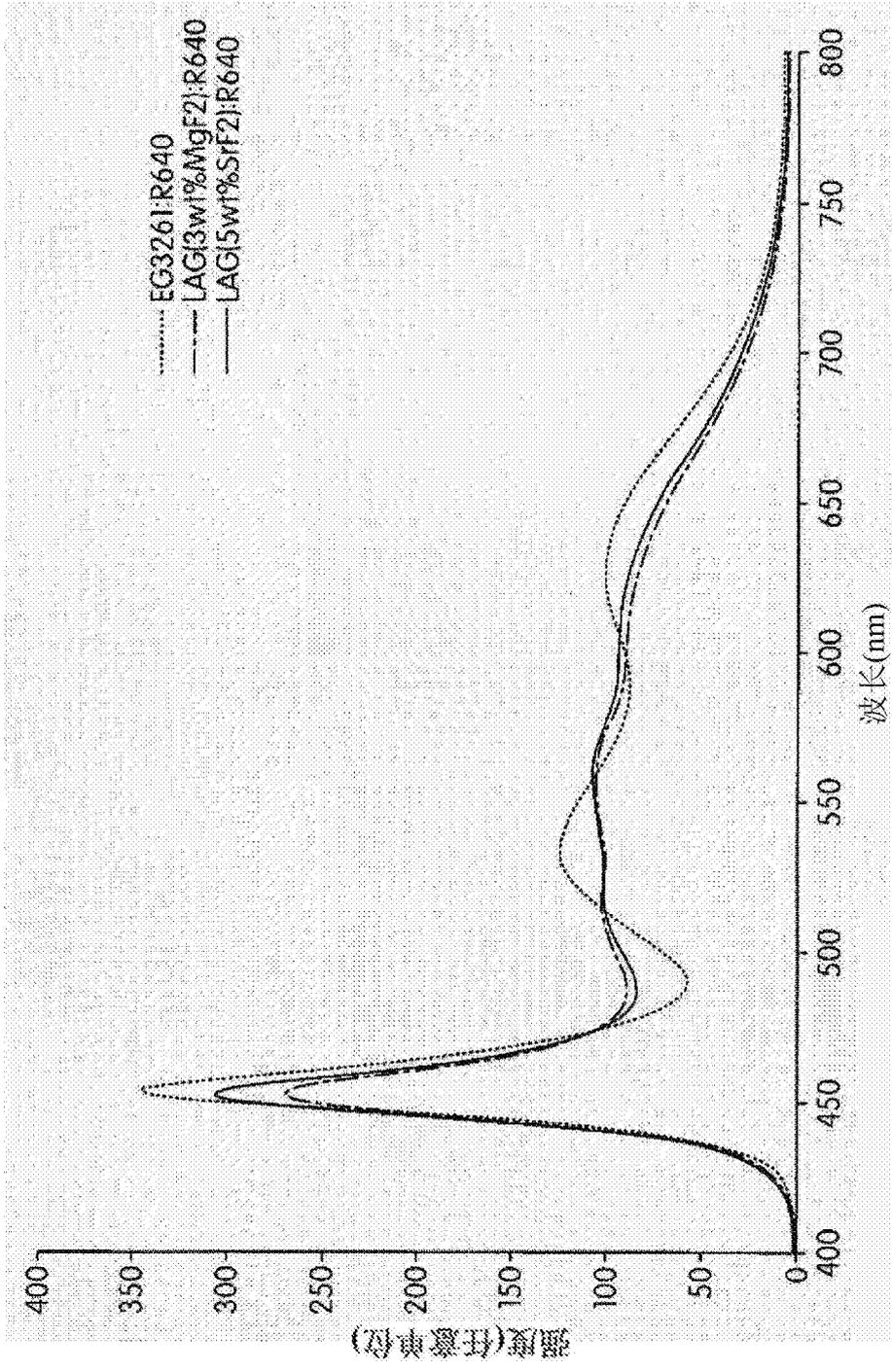


图14

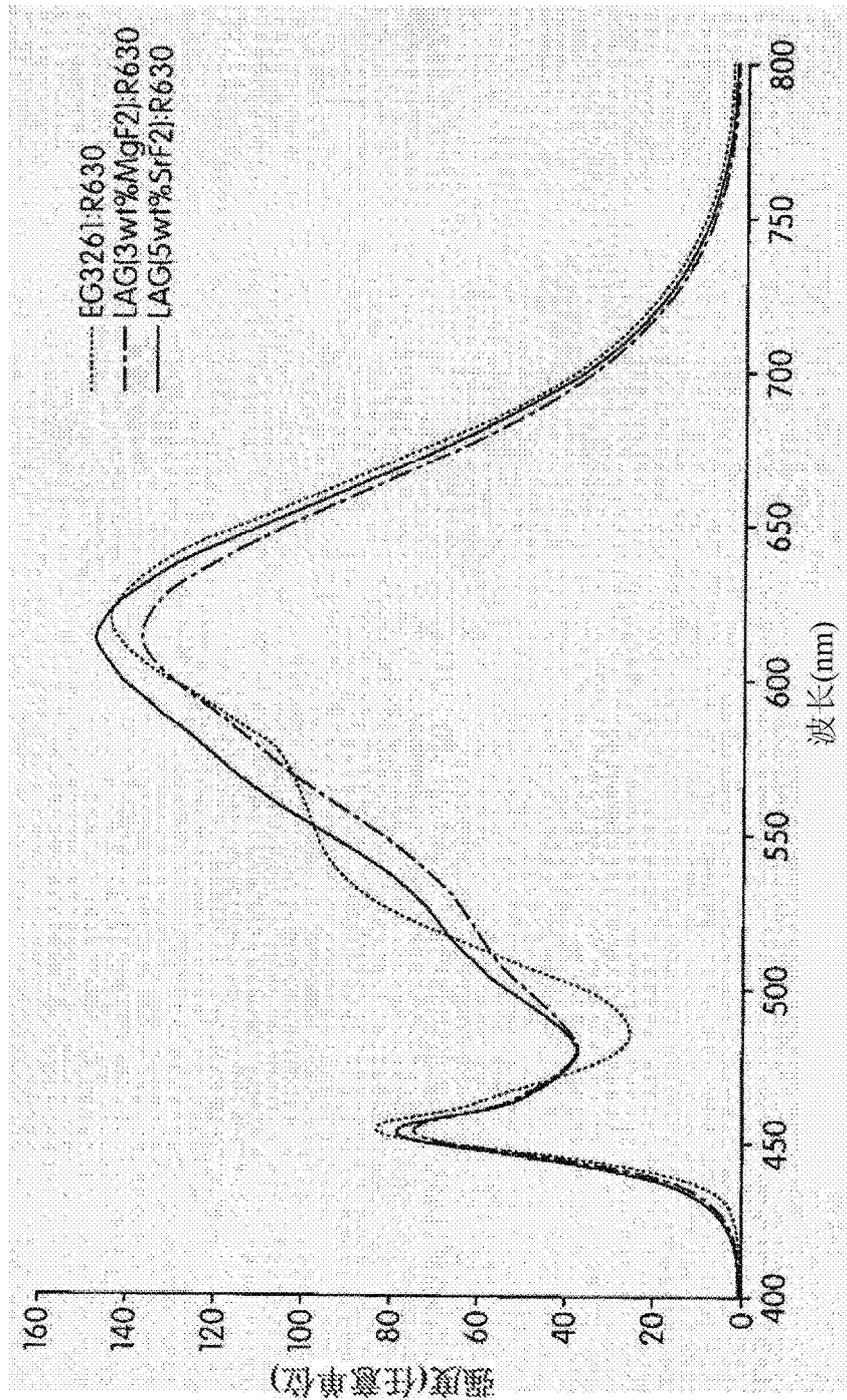


图15

组成	CIE _x	CIE _y	发射峰 (nm)	相对 PL 强度	D50 (μm)
(Lu _{0.90} Gd _{0.07} Ce _{0.03}) ₃ Ba _{0.15} Al ₅ O ₁₂ F _{0.30}	0.424	0.543	554	114	12.02
(Lu _{0.80} Gd _{0.17} Ce _{0.03}) ₃ Ba _{0.15} Al ₅ O ₁₂ F _{0.30}	0.453	0.525	565	111	11.15
(Lu _{0.64} Gd _{0.33} Ce _{0.03}) ₃ Ba _{0.15} Al ₅ O ₁₂ F _{0.30}	0.48	0.505	576	101	9.59
(Lu _{0.94} Gd _{0.03} Ce _{0.03}) ₃ Sr _{0.34} Al ₅ O ₁₂ F _{0.68}	0.413	0.55	551	132	15.61
(Lu _{0.90} Gd _{0.07} Ce _{0.03}) ₃ Sr _{0.34} Al ₅ O ₁₂ F _{0.68}	0.429	0.545	555	138	12.94
(Lu _{0.84} Gd _{0.13} Ce _{0.03}) ₃ Sr _{0.34} Al ₅ O ₁₂ F _{0.68}	0.436	0.537	558	122	14.44

图16

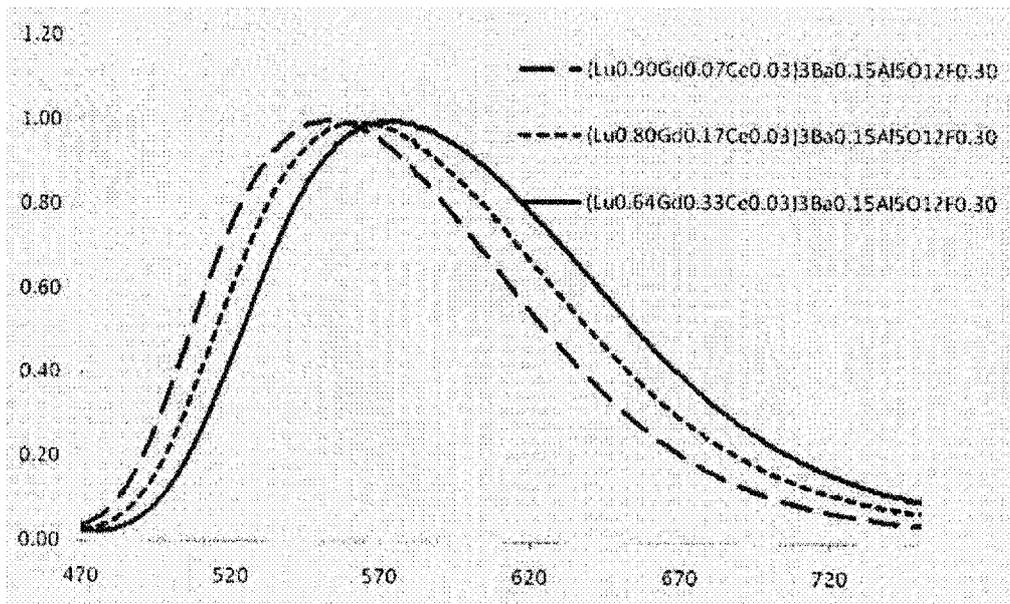


图17A

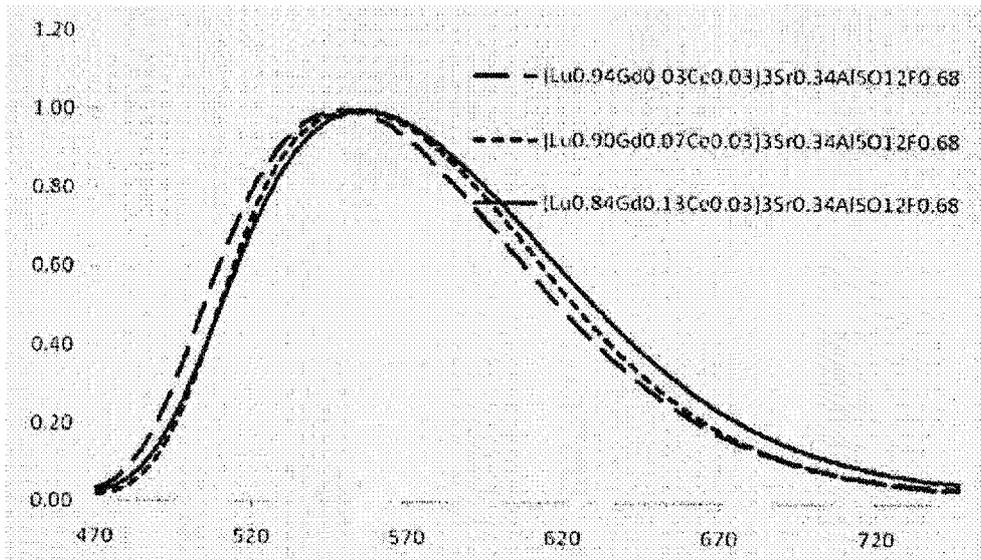


图17B

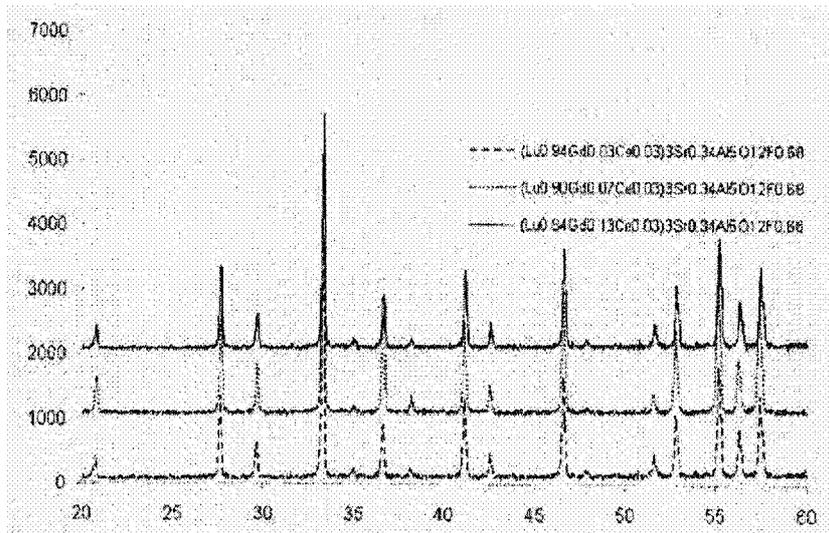


图18A

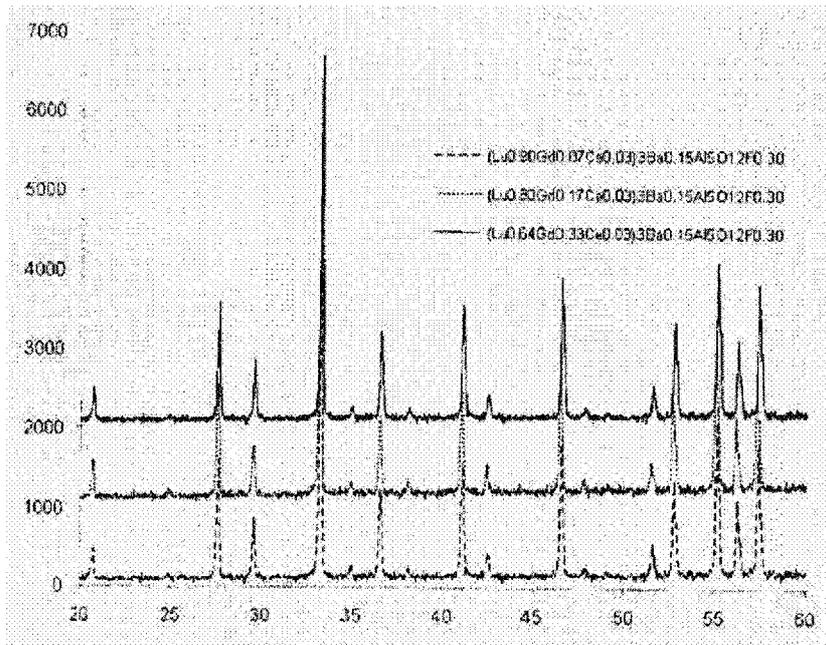


图18B