



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104334683 A

(43) 申请公布日 2015. 02. 04

(21) 申请号 201280054731. 3

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012. 11. 07

C09K 11/08(2006. 01)

(30) 优先权数据

C09K 11/61(2006. 01)

13/293, 581 2011. 11. 10 US

C09K 11/62(2006. 01)

C09K 11/85(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 05. 08

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/063825 2012. 11. 07

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/070676 EN 2013. 05. 16

(71) 申请人 奥德拉公司

地址 美国纽约

(72) 发明人 帕尔塔·S·杜塔

(74) 专利代理机构 广州新诺专利商标事务所有

限公司 44100

代理人 李德魁

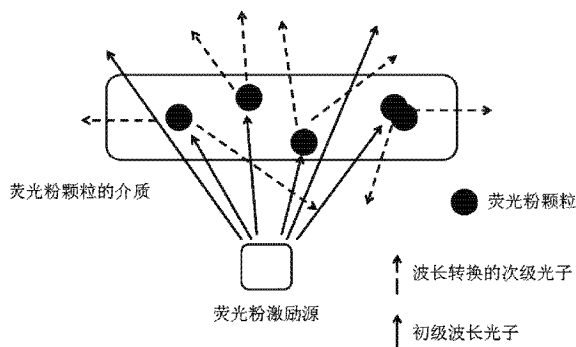
权利要求书2页 说明书7页 附图4页

(54) 发明名称

掺杂稀土金属和过渡金属的  $Ca_{1+x}Sr_{1-x}Ga_yIn_{2-y}S_zSe_{3-z}F_2$  荧光粉及其制备方法和应用

(57) 摘要

公开了掺杂有稀土金属元素和 / 过渡金属元素的能量降频转换荧光粉, 其化学式为  $Ca_{1+x}Sr_{1-x}Ga_yIn_{2-y}S_zSe_{3-z}F_2$ , 其中  $(0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 2, 0 \leq z \leq 3)$ 。作为活性剂的掺杂物杂质可为一类或多类, 比如 Eu、Ce、Mn、Ru 和 / 或其混合物。摩尔百分数 x、y、z、掺杂物种类和掺杂物浓度都可以变化, 以调整峰值发射波长和 / 或发射峰的宽度。



1. 一种荧光粉组合物,其特征在于,其分子式为: $\text{Ca}_{1+x}\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_y\text{In}_{2-y}\text{S}_z\text{Se}_{3-z}\text{F}_2:\text{D}$ ;其中 $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 2, 0 \leq z \leq 3$ ;其中D为包括一种或多种稀土金属元素和过渡金属元素的掺杂物。

2. 一种荧光粉组合物,其特征在于,其分子式为: $\text{Ca}_{1+x}\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_y\text{In}_{2-y}\text{S}_z\text{Se}_{3-z}\text{F}_2:\text{D}$ ;其中 $0 < x < 1, 0 < y < 2, 0 < z < 3$ ;其中D为包括一种或多种稀土金属元素和过渡金属元素的掺杂物。

3. 根据权利要求1的荧光粉组合物,其特征在于,所述一种或多种稀土金属和过渡金属元素选自:Eu、Ce、Pr、Tb、Ru、Er、Mn和/或其混合物。

4. 根据权利要求1的荧光粉组合物,其特征在于,所述荧光粉组合物的分子式为 $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{S}_3\text{F}_2:\text{D}$ 。

5. 根据权利要求1的荧光粉组合物,其特征在于,所述荧光粉组合物的分子式为 $\text{CaSrGa}_2\text{SSe}_2\text{F}_2:\text{D}$ 。

6. 根据权利要求1的荧光粉组合物,其特征在于,所述荧光粉组合物的分子式为 $\text{CaSrGaInSe}_3\text{F}_2:\text{D}$ 。

7. 根据权利要求1的荧光粉组合物,其特征在于,所述荧光粉组合物的分子式为 $\text{CaSrGa}_2\text{S}_3\text{F}_2:\text{D}$ 。

8. 根据权利要求1的荧光粉组合物,其特征在于,所述荧光粉组合物的分子式为 $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{SSe}_2\text{F}_2:\text{D}$ 。

9. 根据权利要求1的荧光粉组合物,其特征在于,所述荧光粉组合物的分子式为 $\text{CaSrGa}_2\text{SSe}_2\text{F}_2:\text{Eu}^{2+}$ ,其峰值发射波长约为550nm。

10. 根据权利要求1的荧光粉组合物,其特征在于,所述荧光粉组合物的分子式为 $\text{CaSrGa}_2\text{S}_3\text{F}_2:\text{Eu}^{2+}$ ,其峰值发射波长约为530nm。

11. 根据权利要求1的荧光粉组合物,其特征在于,所述荧光粉组合物的分子式为 $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ga}_2\text{S}_3\text{F}_2:\text{Eu}^{2+}$ ,其峰值发射波长约为545nm。

12. 根据权利要求1的荧光粉组合物,其特征在于,所述荧光粉组合物的分子式为 $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{S}_3\text{F}_2:\text{Eu}^{2+}$ ,其峰值发射波长约为555nm。

13. 根据权利要求1的荧光粉组合物,其特征在于,所述荧光粉组合物的分子式为 $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{SSe}_2\text{F}_2:\text{Eu}^{2+}$ ,其峰值发射波长约为600nm。

14. 根据权利要求1的荧光粉组合物,其特征在于,所述荧光粉组合物的分子式为 $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ga}_2\text{S}_3\text{F}_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ ,其峰值发射波长覆盖的范围为400nm至700nm。

15. 根据权利要求1的荧光粉组合物,其特征在于,所述荧光粉组合物的分子式为 $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ga}_2\text{S}_2\text{SeF}_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ ,其峰值发射波长覆盖的范围为400nm至700nm。

16. 根据权利要求1的荧光粉组合物,其特征在于,所述荧光粉组合物的分子式为 $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ga}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{S}_2\text{SeF}_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ ,其峰值发射波长覆盖的范围为400nm至700nm。

17. 一种荧光粉组合物的合成方法,其特征在于,所述荧光粉组合物的分子式为 $\text{Ca}_{1+x}\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_y\text{In}_{2-y}\text{S}_z\text{Se}_{3-z}\text{F}_2:\text{D}$ ;其中 $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 2, 0 \leq z \leq 3$ ;其中D为包括一种或多种稀土金属元素或过渡金属元素的掺杂物;该方法包括使用单独的容器高温熔融,将至少一部分的D掺杂物并入荧光粉组合物的晶格中。

18. 根据权利要求14的方法,其特征在于,还包括研磨和均匀化荧光粉组合物和掺杂物D。

19. 一种合成荧光粉组合物的方法,其特征在于,所述荧光粉组合物的分子式为  $\text{Ca}_{1+x}\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_y\text{In}_{2-y}\text{S}_z\text{Se}_{3-z}\text{F}_2:\text{D}$ ;其中  $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 2, 0 \leq z \leq 3$ ;其中 D 为包括一种或多种稀土金属元素和过渡金属元素的掺杂物;所述方法包括使用单独的容器固态反应,将至少一部分的 D 掺杂物并入荧光粉组合物的晶格中。

20. 根据权利要求 16 的方法,其特征在于,还包括研磨和均匀化荧光粉组合物和掺杂物 D。

21. 一种荧光粉组合物的荧光粉颗粒 / 晶体提取方法,所述荧光粉组合物的分子式为  $\text{Ca}_{1+x}\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_y\text{In}_{2-y}\text{S}_z\text{Se}_{3-z}\text{F}_2:\text{D}$ ;其中  $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 2, 0 \leq z \leq 3$ ;其中 D 为包括一种或多种稀土金属元素和过渡金属元素;所述方法是使用化学蚀刻溶液。

22. 根据权利要求 18 的方法,其特征在于,所述化学蚀刻溶液包括水、KOH、NaOH、 $\text{NH}_4\text{OH}$  和 / 或其混合物,并且所述化学蚀刻溶液的 pH 值在 8 至 12 的范围内。

23. 一种有源元件或无源元件,其特征在于,包括权利要求 1 的荧光粉组合物用于电气、机械、磁力、光学、热学、化学、电子、光电子、光激性、发电、生化以及美容应用。

## 掺杂稀土金属和过渡金属的 $\text{Ca}_{1+x}\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_y\text{In}_{2-y}\text{S}_z\text{Se}_{3-z}\text{F}_2$ 荧光粉及其制备方法和应用

### 背景技术

[0001] 本发明涉及掺杂稀土金属和/或过渡金属的  $\text{Ca}_{1+x}\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_y\text{In}_{2-y}\text{S}_z\text{Se}_{3-z}\text{F}_2$  ( $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 2, 0 \leq z \leq 3$ ) 化合物及其合成方法,该化合物可用于光子能降频转换应用。

[0002] 基于发光二极管(LED)的固态照明(SSL)技术有望用于许多应用,包括一般照明、显示器、医疗系统、通讯系统等。在SSL行业的显著进步将有赖于高效率、高能量的白光LED的有效性。目前有效的商用白光LED,尤其是暖白光,并不能满足大多数一般照明应用。它们总的光输出、照明效率、颜色性能以及寿命都必须提高,成本必须减少,这样白光LED才能够在一般照明应用中得到广泛使用。产生白色光源的两种普遍的方法包括:(a)使用基于波长转换结构的荧光粉;以及(b)使用混合色的LED(称为RGB的红色、蓝色和绿色)。这些方法都具有自身的优势。基于RGB的白光LED能够及时地改变颜色,并且在显示器应用上表现出更好的色彩性能。另一方面,RGB白光LED系统需要精密的主动反馈控制,来使光保持在稳定的颜色,因为红光LED、绿光LED和蓝光LED是由不同的半导体材料产生的。目前,RGB照明系统的整体效率很低,其主要由于氮镓铟( $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ )直接发射绿光LED的量子效率低,该绿光LED的峰值发射波长接近555nm(人眼感光度的峰值)。这在行业中被称为“绿光能隙”。为了获得混合色LED的高照明效率,绿光LED的外量子效率(EQE)需要显著提高。但是,由于迄今为止基于外延生长的 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ 直接发射绿光LED的高外量子效率(EQE)还没有实现,所以有很多基本材料的挑战。荧光粉转换白光发光二极管(PC-LED)正在飞速发展,以符合美国能源部(U. S. DOE)制定的2020年固态照明的目标:200流明每瓦(1m/W)。目前,有效的商用白光LED约为100流明每瓦。但是,为了达到200lm/W,许多阶段都需要显著的进步,包括内量子效率、芯片提取效率、和荧光粉系统效率,其包括荧光粉转换效率和LED组装级的提取效率。白光源的混合工艺也可用于一般照明目的。在这个方法中,将最高效率的各个波长(红色、蓝色、绿色、黄色、琥珀色等)的LED整合到一个系统中,以提供混合色。该各个波长的LED可为直接发射LED或荧光粉转换白光发光二极管(PC-LED)。就这点而言,对于绿光发射波长(在绿光能隙),效能较高的PC-LED比能效较低的直接发射绿光LED更适合。

[0003] 对于显示器应用,比如液晶显示器(LCD),相比起现存的冷阴极荧光灯(CCFL),基于LED的背光有望能提供更优的色饱和度。LCD显示器采用LED背光照明有许多优点:无汞、更长的使用寿命,超过30,000小时、比起CCFL更不易于破裂。但是,比起基于CCFL的显示器,现在的基于LED的显示器能效更低,成本更高。除去传统的一般照明和显示技术,具有不同发射波长的基于LED的光源具有巨大的商业市场。在生物技术、室内农业、光化学反应、适合的照明、光治疗、数据通信等方面的应用只是很少的一些例子。

[0004] 为了使固态光源能够大规模配置,需要满足一些条件:较高的电光转换效率、低成本、具有各种光谱含量的光源的有效性、在系统中的易制备性和易集成性等。对于大量未来的应用,能够具有可见光谱中任意期望的峰值发射波长是十分必要的。基于半导体p-n结二极管的直接发射LED可用于离散波长,但是将该技术发展用于高效能设备以获得大量的

发射波长却并不可行。对于发展直接发射 LED 以获得任何新的发射波长,需要长期(5-10年)以及巨大的投资。此外,高效能光源中的大量直接发射 LED 的整体和主动控制是有问题的,产生成本过高,并且在操作过程中消耗的较多能量。PC-LED 为一个吸引人的主题,因为发展具有各种发射波长的高效荧光粉(短时期)投资相对较低。使用蓝光或紫外光直接发射  $Ga_{1-x}In_xN$  LED 和  $Al_{1-x}Ga_xN$  LED 作为荧光粉的激励源,可发展具有许多发射波长的 PC-LED。由于制备容易,成本较低、可调的和宽的光谱特性、低能量消耗和易操作性等,PC-LED 也具有极大的机会。因为这些原因,全世界在由蓝光 LED 激发的低频转换荧光粉领域开展深入研究。

[0005] 紫外光激发的高效能荧光粉化合物已进行了深入研究和充分发展,比如在现有的紧凑型荧光灯(CFL)、阴极射线管(CRT)、冷阴极荧光灯(CCFL)等中的使用。但是,对于在可见光谱(400-480nm)的蓝色区域内的激励源,这些荧光粉吸收弱、波长转换效率低。目前新荧光粉化合物的研究目标在于发展材料,该材料具有对蓝色波长的高吸收系数,以及将蓝色转化为波长更长的光子的高量子效率。目前对高效能荧光粉材料和独特组成的物质的精确研究仍在继续。一些迄今发现的高效能荧光粉化合物在下文中进行讨论。

[0006] 荧光粉转换白光 LED 通常通过使用黄色荧光粉和蓝光 LED 获得,或者通过使用红色、绿色、蓝色(RGB)荧光粉与紫外光 LED 获得。目前在商用白光 LED 中最常使用的黄色荧光粉为  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ (YAG:Ce)。因为  $Ga_{1-x}In_xN$  蓝光 LED 的成功发展,研究人员研究了四大类用于白光 LED 应用的高效率荧光粉,并获得了各种程度的成功。这些高效率荧光粉分为下面几个种类:(i) 金属氧化物、(ii) 金属硫化物、硒化物和硫代镓酸盐、(iii) 金属氮化物和(iv) 金属氮氧化物。这些能够被蓝光波长激发的高效荧光粉中的一部分已经在白光 LED 制造中开始使用,该高效荧光粉的发射峰在可见光谱中可调。这些荧光粉的化学组成在下文中列出:

[0007] 钇铝石榴石族: $(Y_xGd_{1-x})_3(Al_yGa_{1-y})_5O_{12}:Ce^{3+}, Pr^{3+}$ , 其中  $0 < x < 1$ ;

[0008] 硅酸盐族: $ML_2QR_4O_{12}:Ce^{3+}, Eu^{3+}$ ; 此处 M 为 IIA 族(Mg、Ca、Sr 和 Ba)的元素; L 为稀土元素,选自组:Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu; Q 为 IVA 族(Si、Ge、Sn、Pb)的元素; R 为 IIIA 族的元素(B、Al、Ga、In、Tl);

[0009] 钒酸盐族: $Ca_2NaMg_2V_3O_{12}:Eu^{3+}$ ;

[0010] 混合氧化物族: $(Y_{2-x-y}Eu_xBi_y)_3O_3:Eu^{3+}, Na_2Gd_2B_2O_7:Ce^{3+}, Tb^{3+}, YCa_3M_3B_4O_{15}:Eu^{3+}$ , 其中 M 为 IIIA 族(Al、Ga、In)的元素、 $LaCeSr_2AlO_5:Ce^{3+}, Ba_2Al_2O_4:Eu^{2+}$ ;

[0011] 碱土金属硅酸盐族: $(Ba_{1-x-y}Sr_xCa_y)SiO_4:Eu^{2+}$  系列比如  $Ca_3MgSi_2O_8:Eu^{2+}, Sr_3MgSi_2O_8:Eu^{2+}, Ba_3MgSi_2O_8:Eu^{2+}$ 、和它们的混合物; $Ba_2MgZnSi_2O_4:Eu^{2+}, Sr_3SiO_5:Eu^{2+}, Li_2SrSiO_4:Eu^{2+}$ 、和  $A_2SiO_4:Eu^{2+}$ , D, 其中 A 为 II 族(Sr, Ba, Ca, Zn, Cd, Mg)的元素, D 为元素比如:F、Cl、Br、I、N、S、P;

[0012] 碱土金属硫化物和碱土金属硒化物: $MS:Eu^{2+}, MSe:Eu^{2+}$ , 其中 M 为 IIA 族(Mg, Ca, Sr, Ba)的元素, 比如  $Ca_{1-x}Sr_xS:Eu^{2+}, Ca_{1-x}Sr_xSe:Eu^{2+}, Ca_{1-x}Sr_xS_ySe_{1-y}:Eu^{2+}$ , 其中  $0 < x < 1, y < 1$ ;

[0013] 碱土金属硫代镓酸盐:金属硫化物硫代镓酸盐(metal sulfide thiogallates), 比如  $(SrMgCaBa)(GaAlIn)_2S_4:Eu^{2+}$ ; 以及金属硫硒硫代镓酸盐(metal sulfo-selenide thiogallates), 比如  $MA_2(S_xSe_y)_4:B, MA_4(S_xSe_y)_7:B, M_2A_4(S_xSe_y)_7:B, (M1)_m(M2)_nA_p(S_xSe_y)_q$ , 其

中 M 为 Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn ;M1 为 Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn, M2 为 Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn, A 为 Al、Ga、In、Y、La、Gd, B 为 Eu、Ce、Cu、Ag、Al、Tb、Cl、Br、F、I、Mg、Pr、K、Na、Mn ;代替高效硫硒硫代镓酸盐 (sulfo-selenide thiogallate) 荧光粉的组分的范围为 :m 为 0 至 1 ;n 为 0 至 1 ;m+n = 1 (接近 1) ;p 接近 2 或接近 4 ;q 接近 4 或接近 7 ;当 p 接近 2 时, q 接近 4 ;当 p 接近 4 时, q 接近 7 ;x 为 0 至 1 ;y 为 0 至 1 ;x+y = 0.75 至 1.25 ;x+y = 0.5 至 1.5 ;B 的摩尔百分比为 0.0001 至 10% ;

[0014] 金属氮化物族 : $M_xSi_yN_z:Eu^{2+}, Ce^{3+}$ , 其中 M 为 Mg、Ca、Sr、Ba、Ln、Y、Yb、Al ;比如  $Sr_2Si_5N_8:Eu^{2+}$ 、 $Ba_2Si_5N_8:Eu^{2+}$ 、 $(Sr_{1-x}Ba_xCa_y)_2Si_5N_8:Eu^{2+}$ 、 $CaAlSiN_3:Eu^{2+}$ 、 $Ca_xAl_ySi_zN_3:Ce^{3+}$ 、 $CaSiN_2:Ce^{3+}$  ;

[0015] 金属氮氧化物族 : $MSi_2O_2N_2:Eu^{2+}$ , 其中 M 为 Ba、Sr、Ca 等 ; $(SrCa)_{p/2}Al_{p+q}Si_{12-p-q}O_qN_{16-q}:Eu^{2+}$ 、 $(Ca_xM_y)(Si, Al)_{12}(O, N)_{16}:Eu^{2+}$ , 其中 M 为 Eu、Tb、Yb、Er 族元素 ; $Li_xM_yLn_zSi_{12-(m+n)}Al_{(m+n)}O_nN_{16-n}:Eu^{2+}$ , 其中 M 为 Ca、Mg、Y, Ln 为 Eu、Dy、Er、Tb、Yb、Ce、 $SrSiAl_2O_3N_2:Eu^{2+}$ 。

[0016] 根据美国能源部 (DOE) 关于 2015 年的荧光粉发展目标, 整个可见光谱中 90% 的量子产率、色彩均匀性、颜色稳定性、热敏感性和减少的光学散射需要寻找新型荧光粉材料和 / 或微调已知荧光粉的组分。因此, 本发明的目的在于合成各种合金体系的选择性结晶相, 其具有较高的量子转换效率和适用于设备制造和运行的性能特性。本发明的另一目的在于提供新型合金组合物, 该合金组合物可产生高的电光转换效率和高效光源。

## 附图说明

[0017] 结合附图, 并参考下列例证性实施方式的详细描述, 将更好地理解本发明公开的内容, 其中 :

[0018] 图 1 图示了典型的由蓝光 LED 或紫外光 LED 激发的荧光粉转换白光发光二极管 (PC-LED) 结构 ;

[0019] 图 2a 图示了实施例 1 中的荧光粉的光致发光光谱 (实线) 和实施例 2 中的荧光粉的光致发光光谱 (虚线) ;

[0020] 图 2b 图示了实施例 3 中的荧光粉的光致发光光谱 ;

[0021] 图 2c 图示了实施例 4 中的荧光粉的光致发光光谱 ;

[0022] 图 2d 图示了实施例 5 中的荧光粉的光致发光光谱 ;

[0023] 图 3 为实施例 1 中的荧光粉的粉末 X 射线衍射图 (XRD)。

## 发明内容

[0024] 本发明提供了一种物质组合物 : $Ca_{1+x}Sr_{1-x}Ga_yIn_{2-y}S_zSe_{3-z}F_2:D$ , 其中  $0 \leq x < 1$ ,  $0 \leq y \leq 2$ ,  $0 \leq z \leq 3$ , 此外其中 D 为一种或多种稀土元素和 / 或过渡金属杂质, 其选自组 : Eu, Ce, Pr, Tb, Ru, Er, Mn 以及 / 或其混合物。本发明的物质组合物可合成有源元件或作为无源元件, 其应用包括但不限于, 电气、机械、磁力、光学、热学、化学、电子、光电子、光激性、发电、生化以及美容应用。本发明的物质组合物适用于作为, 包括但不限于, 固体基质、薄膜、胶体溶液、发光设备、光探测设备、发电设备、波长转换设备、滤光器、光载波 (波导或纤维)、印刷用油墨、油漆、光调制器设备、光开关、反射表面、催化剂、光疗设备、感光生物反应

器、化学反应器、生化反应器、激光增益介质、光敏晶体管、以及 / 或荧光标签。

[0025] 本发明还包括一种合成方法,其用于合成物质组合物  $\text{Ca}_{1+x}\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_y\text{In}_{2-y}\text{S}_z\text{Se}_{3-z}\text{F}_2:\text{D}$ , 其中  $0 \leq x < 1, 0 \leq y \leq 2, 0 \leq z \leq 3$ , 此外其中 D 为一种或多种稀土元素和 / 或过渡金属杂质,其选自组:Eu, Ce, Pr, Tb, Ru, Er, Mn 以及 / 或其混合物。该合成方法包括步骤:(a) 液相反应;(b) 合金材料的研磨和均化;以及(c) 固相反应。

[0026] 参考下列描述将更好的理解本发明的其他特点、方面以及优点。

### 具体实施方式

[0027] 本发明提供了掺杂稀土金属和 / 或过渡金属的化合物  $\text{Ca}_{1+x}\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_y\text{In}_{2-y}\text{S}_z\text{Se}_{3-z}\text{F}_2$  ( $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 2, 0 \leq z \leq 3$ , 特别地,  $0 < x < 1, 0 < y < 2, 0 < z < 3$ ), 或合金, 其应用于光子能降频转换。用作掺杂物 / 活化剂的稀土金属和 / 或过渡金属杂质包括, 但不限于, Eu, Ce, Pr, Tb, Ru, Er, Mn 和 / 或其混合物。这些合金吸收较高能的光子, 并且发射较低能的光子。例如, 该合金能够吸收紫外光、蓝光或绿光波长光子, 并且发射绿光、黄光或红光波长光子。荧光粉的吸收性能可通过合金的化学组成来调节。荧光粉的发射性能可通过合金和活性物质的化学组成来调节。合金的量子效率由晶相和材料中的缺陷来决定。缺陷包括体积点缺陷、体积扩展缺陷和表面缺陷比如悬空键。

[0028] 掺杂物 / 活化剂为极少量的, 通过吸收较高能光子, 用于发射低能光子。一般地, 掺杂物的量的摩尔百分比范围为 0.001% 至 10%。选择用 x, y 和 z 表示的该合金组成、掺杂物种类和掺杂物浓度, 来调整发射峰的位置和宽度。

[0029] 根据本申请的合金组合物的实施例包括但不限于  $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{S}_3\text{F}_2$ 、 $\text{CaSrGa}_2\text{SSe}_2\text{F}_2$ 、 $\text{CaSrGaInSe}_3\text{F}_2$ 、 $\text{CaSrGa}_2\text{S}_3\text{F}_2$ 、 $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{SSe}_2\text{F}_2$ 、和 / 或其混合物。尤其地, 掺杂  $\text{Eu}^{2+}$  的  $\text{CaSrGa}_2\text{SSe}_2\text{F}_2$  的峰值发射波长范围约为 540nm 至 600nm, 掺杂  $\text{Eu}^{2+}$  的  $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{SSe}_2\text{F}_2$  的峰值发射波长范围优选约为 540 至 600nm。每个实施例中的下标表示该元素在化合物中的摩尔分数。

[0030] 使用除了 Ca、Sr、Ga、In、S、Se 和 F 的 II 族、III 族、VI 族和 VII 族元素, 比如 Mg、Ba、Zn、Cd、Al、O、Te、Cl、和 / 或其混合物, 将导致荧光粉的量子效率低或湿度敏感性高。荧光粉的重要性能特征包括:(a) 在实际操作条件(连续照明)下的输出流明衰减;(b) 在较高操作温度(通常在 LED 操作中遭遇)的量子效率;(c) 在操作温度下峰值发射波长的偏移;(d) 用于激发的较高能光子的光吸收系数;(e) 荧光粉对发射波长的透光性;(f) 设备制造和整合至无源结构和有源结构时的易操作性;以及(g) 适用于应用的制成品的成本。要满足这些严格的性能标准, 需要对合金组成以及合成工艺进行细致的优化。在本发明中, 我们使用了多步骤合成工艺来系统地改变组成, 并研究合金组成对量子转换效率的影响。已观察到即使由特定掺杂物激活的特定合金系统的发射峰值保持一致, 但光发射性能比如量子转换效率、设备的电光转换效率、发射峰宽度、连续运行设备随时间的输出流明取决于结晶相和 / 或合金中的元素比例。

[0031] 公开了一种合成本发明的组合物的方法, 该方法使用 Ca、Sr、Ga、In、S 和 Se 元素, 其中这些元素中的至少一种元素用于含氟化合物中, 比如氟化钙 ( $\text{CaF}$ ) ; 并且公开了一种或多种掺杂物, 该掺杂物选自包括以下物质的组: 稀土金属、过渡金属和 / 或其混合物。在本申请应用的合成方法包括但不限于, 在单独的容器中进行高温下熔化(液态)进行合成; 在

单独的容器中通过固态反应过程进行合成；在单独的容器中通过将选择元素的液体暴露于其它反应元素的蒸汽中来进行合成。可使用本领域技术人员知晓的其它晶体合成方法。

[0032] 一般地，所公开的荧光粉种类的合成和表征的过程包括下列步骤：

[0033] 以元素或化合物形式的反应物在室温下混合成为均匀粉末的形式。在这个步骤中混合的反应物取决于在随后步骤中高温反应的过程。例如，如果使用气相反应，仅一部分反应物在室温下混合。剩余的反应物在高温下以气相混合。

[0034] 适合的反应物包括但不限于，元素反应物 (Ca、Ga、Sr、S、Se)、化合物  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{SrCl}_2$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{SrF}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GaCl}_3$ 、 $\text{GaS}$ 、 $\text{GaSe}$ 、 $\text{CaS}$ 、 $\text{SrS}$ 、 $\text{SrSe}$ 、 $\text{EuCl}_3$ 、 $\text{Er}_2\text{O}_3$ 、 $\text{EuF}_2$ 、 $\text{CeCl}_3$  和 / 或其混合物。

[0035] 均匀的粉末在高温炉中在真空或惰性气体环境中反应。该环境对于反应的合金的表面化学组成十分重要，该表面化学组成将影响荧光粉的性能特征。

[0036] 将反应的合金研磨成细粉，并且在室温下使其彻底均匀。

[0037] 随后将该均匀的粉末在高温下在真空或惰性气体环境中退火。该步骤的目的有几个：(a) 有选择性地未反应的种类从粉末中蒸发并移除；(b) 通过分解一部分现存的化合物，有选择性地调整表面合金组成；(c) 使粉末中的每个晶粒中的空间化学成分均匀；(d) 由先前存在的晶核生长高品质晶粒尺寸；(e) 改变合金的结晶相；(f) 改变粉末中的晶体的形态；(g) 释放晶体在研磨过程中产生的应力；(h) 消除晶体中出现的点缺陷和扩展缺陷；(i) 完成悬空键的表面钝化；以及 (j) 有效激活掺杂物种类。

[0038] 退火后的粉末研磨的非常细，并进行化学洗涤，以清洁其表面，并展现出晶体的高质量 / 原始的表面。化学品选择为避免晶体结构退化，或合金的化学成分发生重大改变。可使用选择性的化学蚀刻溶液提取该荧光粉颗粒 / 晶体。一般地，该化学蚀刻溶液的 pH 值在 8 至 12 左右的范围内，包括水和碱，该碱包括但不限于  $\text{KOH}$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{NH}_4\text{OH}$  和 / 或其混合物。

[0039] 化学处理后的粉末转移至存储介质中，比如有机溶液中，以避免暴露在水分和空气中。

[0040] 该粉末在惰性气体中、或真空中干燥，或直接转移至环氧树脂混合物中用于制造波长转换设备。干燥后的粉末还通过使用能量弥散 X 射线分析仪 (EDX)、扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM)、粉末 X 射线衍射 (XRD)、表面 X 射线光电子能谱 (XPS) 进行一系列化学、微观结构和结晶性的表征，以及使用光子关联光谱 (PCS) 进行粒度分析。

[0041] 为了光学表征和设备制造，通过将荧光粉粉末与环氧树脂（通常用于在 LED 设备上形成用于光提取的光学球罩）混合，形成固体薄膜，并且涂覆在玻璃板上。该环氧树脂与荧光粉的混合物在氮气流或氩气流下在  $80^\circ\text{C}$  左右烘烤形成固体薄膜。

[0042] 对该固体薄膜进行光学性能的表征。该表征技术包括光致发光光谱 (PL) 以及吸收光谱 (ABS)。

[0043] 下列非限制性实施例阐释了本发明的某些方面。

[0044] 对于 PC-LED 表征，可测量电光转换效率。图 1 图示了由蓝光或紫外光 LED 激发的典型的 PC-LED 结构。使用蓝光 LED (激发波长：451nm)。

[0045] 下面的实施例例证了合金组成对发射波长和最终设备性能的作用。本发明并不局限于本文引用的波长范围或设备性能。通过变化掺杂有杂质的  $\text{Ca}_{1+x}\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_y\text{In}_{2-y}\text{S}_z\text{Se}_{3-z}\text{F}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 2$ ,  $0 \leq z \leq 3$ )，该杂质比如  $\text{Eu}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Tb}$ 、 $\text{Yb}$ 、 $\text{Mn}$ 、和 / 或其混合物，可获得组合物



具有从蓝绿光至红光发射范围的光发射。

[0046] 实施例 1

[0047] 掺杂有  $\text{Eu}^{2+}$  的  $\text{CaSrGa}_2\text{SSe}_2\text{F}_2$  通过预合成的  $\text{SrSe}$ 、 $\text{GaSe}$ 、 $\text{GaS}$ 、 $\text{CaF}_2$  和  $\text{EuCl}_3$  反应而合成。每个化合物 ( $\text{SrSe}$ 、 $\text{GaSe}$ 、 $\text{GaS}$ 、 $\text{CaF}_2$ ) 均为 1 摩尔。 $\text{EuCl}_3$  的重量为其他化合物总重量的 4%。该混合物在氩气环境中在温度  $1000^\circ\text{C}$  下反应 2 小时。获得黄绿色的发光锭块。将该锭块碾压成细粉末,并且在氢气环境中在  $850^\circ\text{C}$  下再退火 30 分钟,获得黄绿色发光的自由流动粉末。在含  $\text{KOH}$  的水溶液 (pH 值在 9 至 10 范围中) 中化学清洗该粉末,然后用氮气干燥。图 2a (实线) 中示出了该荧光粉的光致发光光谱。在图 3 中图示了荧光粉的粉末 X 射线衍射图 (XRD)。使用干燥的粉末制造的,并由蓝光 LED (451nm) 激发的 PC-LED 的电光转换效率测量为约 117 至 121 流明每瓦。

[0048] 实施例 2

[0049] 为了展示本发明的合金组成根据元素比率的峰值发射可调性,掺杂  $\text{Eu}^{2+}$  的  $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{SSe}_2\text{F}_2$  通过预合成的  $\text{CaS}$ 、 $\text{GaSe}$ 、 $\text{CaF}_2$  和  $\text{EuCl}_3$  相反应来合成。 $\text{CaS}$  和  $\text{CaF}_2$  化合物各为 1 摩尔。 $\text{GaSe}$  为 2 摩尔。 $\text{EuCl}_3$  的重量为其他化合物的总重量的 4%。该混合物在氩气环境中在温度  $1000^\circ\text{C}$  反应 2 小时。获得黄橙色的发光锭块。将该锭块碾压成细粉末,并且在氢气环境中在  $850^\circ\text{C}$  下再退火 30 分钟,获得黄橙色发光的自由流动粉末。在含  $\text{KOH}$  的水溶液 (pH 值在 9 至 10 范围中) 中化学清洗该粉末,然后用氮气干燥。图 2a (虚线) 中示出了该荧光粉的光致发光光谱。

[0050] 实施例 3

[0051] 掺杂  $\text{Eu}^{2+}$  的  $\text{CaSrGa}_2\text{S}_3\text{F}_2$  通过预合成的  $\text{SrS}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{GaS}$  和  $\text{CaF}_2$  相反应来合成。 $\text{SrS}:\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{CaF}_2$  各为 1 摩尔,并且  $\text{GaS}$  为 8 摩尔 (过量)。 $\text{Eu}^{2+}$  的重量为合成化合物中的  $\text{SrS}$  的总重量的 2%。该混合物在氩气环境中在温度  $900^\circ\text{C}$  反应 48 小时,然后在  $1050^\circ\text{C}$  反应 12 小时。反应混合物以每小时  $2^\circ\text{C}$  的速度缓慢冷却至  $950^\circ\text{C}$ ,然后再通过快速冷却循环以每小时  $50^\circ\text{C}$  的速度降至室温。获得嵌在过量的  $\text{GaS}$  中的绿色发光晶体。通过用含  $\text{KOH}$  的水溶液 (pH 值在 10 至 11 范围中) 对该反应的混合物进行 12 小时的清洗,对该晶体进行萃取。该萃取的晶体压碎成细粉末,然后在氩气环境中在  $900^\circ\text{C}$  下再退火 12 小时,获得绿色发光的自由流动粉末。在图 2b 中示出了当由蓝光 LED (451nm) 激发时,荧光粉的光致发光光谱在 530nm 左右显示出宽峰。

[0052] 实施例 4

[0053] 掺杂  $\text{Eu}^{2+}$  的  $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ga}_2\text{S}_3\text{F}_2$  通过预合成的  $\text{SrS}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{GaS}$  和  $\text{CaF}_2$  相反应来合成。 $\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{CaF}_2$  各为 1 摩尔, $\text{SrS}:\text{Eu}^{2+}$  为 0.5 摩尔, $\text{GaS}$  为 8 摩尔 (过量)。 $\text{Eu}^{2+}$  的重量为合成化合物中的  $\text{SrS}$  和  $\text{CaS}$  的总重量的 2%。该混合物在氩气环境中在温度  $850^\circ\text{C}$  反应 48 小时,然后在  $950^\circ\text{C}$  反应 24 小时。反应混合物以每小时  $2^\circ\text{C}$  的速度缓慢冷却至  $900^\circ\text{C}$ ,然后再通过快速冷却循环以每小时  $50^\circ\text{C}$  的速度降至室温。获得嵌在多余的  $\text{GaS}$  中的青黄色发光的晶体。通过用含些微  $\text{KOH}$  的水溶液 (pH 值在 8 至 9 范围中) 对该反应的混合物进行 36 小时的清洗,对该晶体进行萃取。该萃取的晶体压碎成细粉末,然后在氩气环境中在  $850^\circ\text{C}$  下再退火 24 小时,获得青黄色发光的自由流动粉末。在图 2c 中示出了当由蓝光 LED (451nm) 激发时,荧光粉的光致发光光谱在 545nm 左右显示出宽峰。

[0054] 实施例 5

[0055] 掺杂  $\text{Eu}^{2+}$  的  $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{S}_3\text{F}_2$  通过预合成的  $\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{GaS}$  和  $\text{CaF}_2$  相反应来合成。 $\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{CaF}_2$  各为 1 摩尔,  $\text{GaS}$  为 2 摩尔。 $\text{Eu}^{2+}$  的重量为  $\text{CaS}$  总重量的 2%。该混合物在氩气环境中在温度  $1000^\circ\text{C}$  反应 24 小时, 获得黄色发光的大微粒。将该微粒碾压成细粉末, 并且在氩气环境中在  $850^\circ\text{C}$  再退火 12 小时, 获得黄色发光的自由流动粉末。在图 2d 中示出了当由蓝光 LED (451nm) 激发时, 荧光粉的光致发光光谱在 555nm 左右显示出宽峰。

#### [0056] 实施例 6

[0057] 掺杂  $\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{2+}$  的  $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ga}_2\text{S}_3\text{F}_2$  通过预合成的  $\text{SrGa}_2\text{S}_3:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{SrGa}_2\text{S}_3:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{CaGa}_2\text{S}_3:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{CaGa}_2\text{S}_3:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{CaGa}_2\text{S}_3:\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{CaF}_2$  相反应来合成。各个合金采用合适的摩尔分数来获得最终合金成分  $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ga}_2\text{S}_3\text{F}_2$ 。 $\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{2+}$  的重量在各个预反应合金的总重量的 0.2% 至 2% 的范围内, 该各个预反应合金包含有掺杂物。预合成的前驱体和  $\text{CaF}_2$  以粉末的形式混合, 并在氩气环境下在  $1000^\circ\text{C}$  左右反应 70 小时。之后, 反应混合物以每小时  $300^\circ\text{C}$  的速度快速冷却至室温。获得具有微黄色的粗制粉末。将该粉末研磨至细密结构, 并且在氩气环境中在  $850^\circ\text{C}$  下再退火 24 小时, 以获得微黄色发光的细粉末。当由发射波长为约 375nm 的近紫外光 (UV) LED 激发, 或由发射波长为约 400nm 的蓝光 LED 激发时, 荧光粉的光致发光光谱显示的宽发射峰覆盖了 400nm 至 700nm 的范围。发射颜色的最终混合物得到白光。

#### [0058] 实施例 7

[0059] 实施例 6 中所述的合成荧光粉的方法中,  $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{2+}$  (在各个预合成的前驱体中) 的浓度不同, 该方法用于制造具有不同相关色温 (CCT) 的白光 LED。使用的各种激励源, 比如近紫外光 LED 的波长为 375nm 至 390nm 范围, 蓝光和蓝绿光 LED 的波长为 400nm 至 500nm。合成的荧光粉与硅树脂混合, 并且涂覆在激发 LED 源上。使用对于激励源特定的适当的电压和驱动电流使 LED 点亮。通过改变  $\text{Eu}^{2+}:\text{Ce}^{3+}:\text{Mn}^{2+}$  的浓度比例, 获得覆盖白光的各种色调的相关色温 (CCT) 范围为 2500K 至 10,000K。本发明并不限于上述规定范围的白光的不同色调。可获得国际照明委员会 (CIE) 色度坐标中的大范围混色。也可在保持稀土掺杂物的浓度不变的情况下, 改变该合金成分使发射光谱可调, 由此获得混色。

[0060] 本发明的实施方式的上述描述是为了说明和描述。并不打算做到详尽或将本发明限制至公开的详细形式, 显然地, 可进行许多改变和变化。这些对于本领域技术人员而言可能显而易见的改变和变化将涵盖在上述发明的范围内。

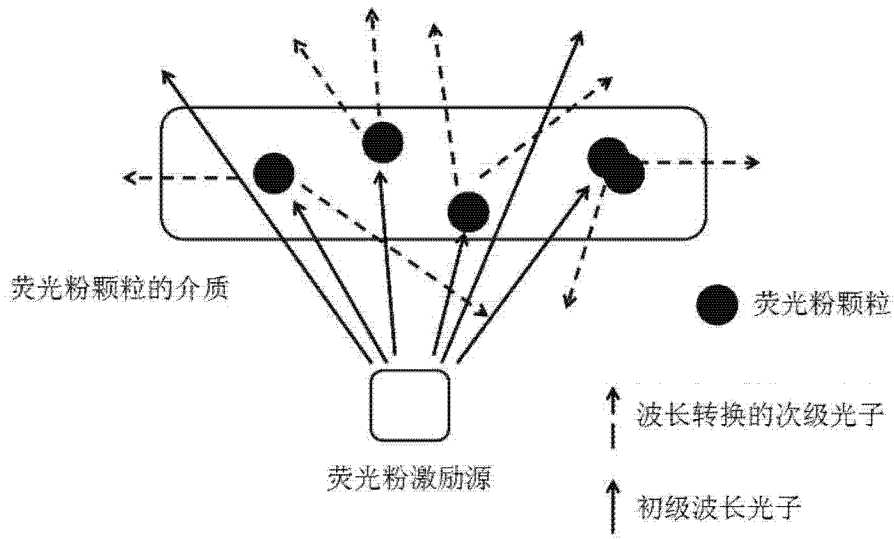


图 1. 发光结构例如用荧光粉颗粒制造的 PC-LED 的示意图

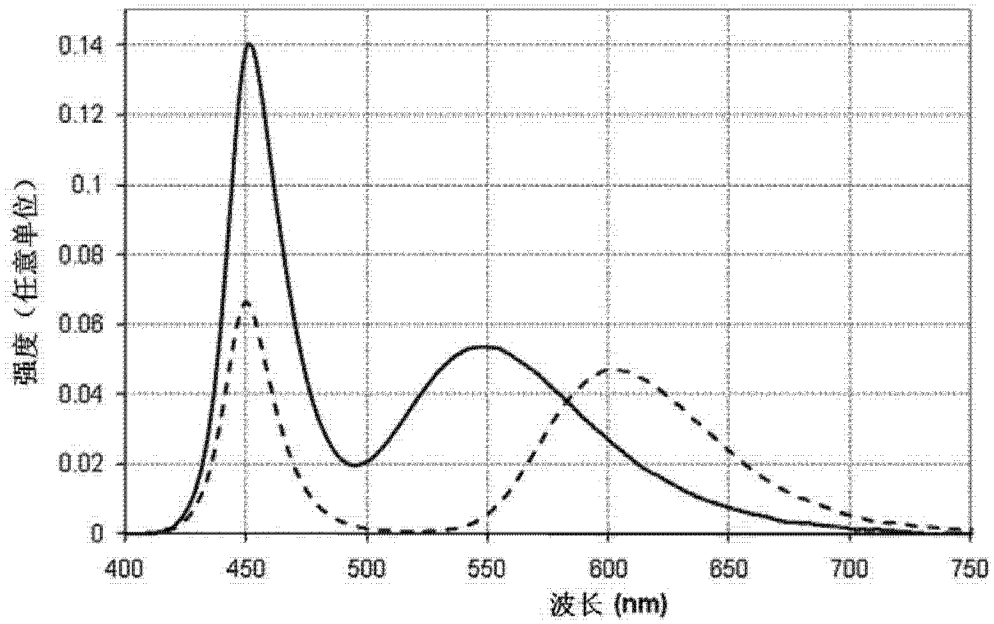


图 2a. 掺杂  $\text{Eu}^{2+}$  的  $\text{CaSrGa}_2\text{SSe}_2\text{F}_2$  的光致发光 (PL) 光谱 (实线) 和掺杂  $\text{Eu}^{2+}$  的  $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{SSe}_2\text{F}_2$  的光致发光 (PL) 光谱 (虚线)

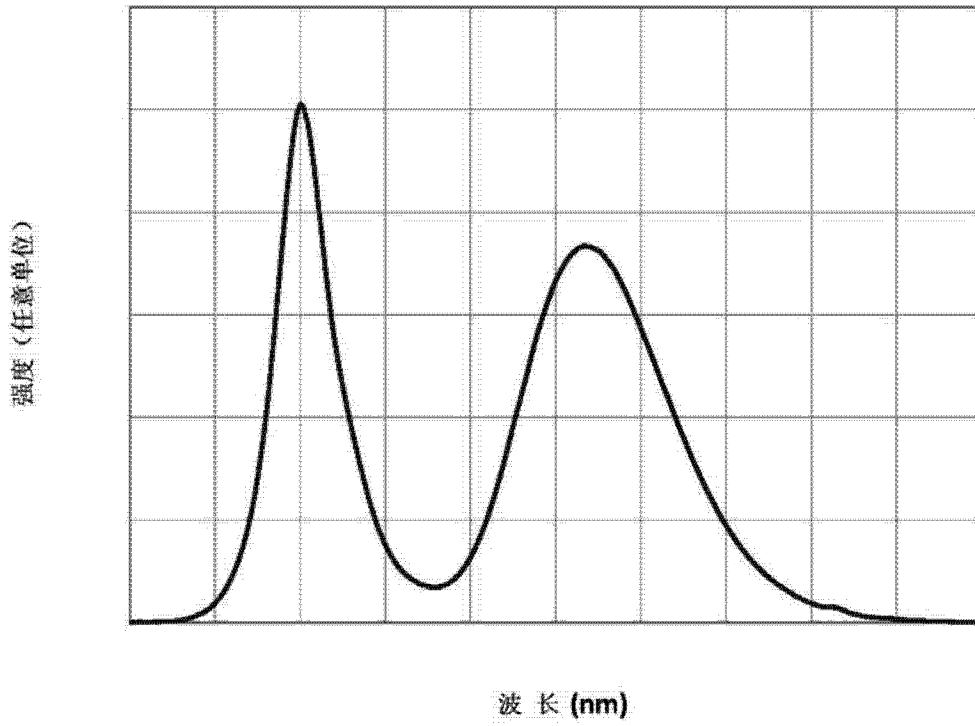


图 2b. 掺杂  $\text{Eu}^{2+}$  的  $\text{CaSrGa}_2\text{S}_3\text{F}_2$  的光致发光 (PL) 光谱。

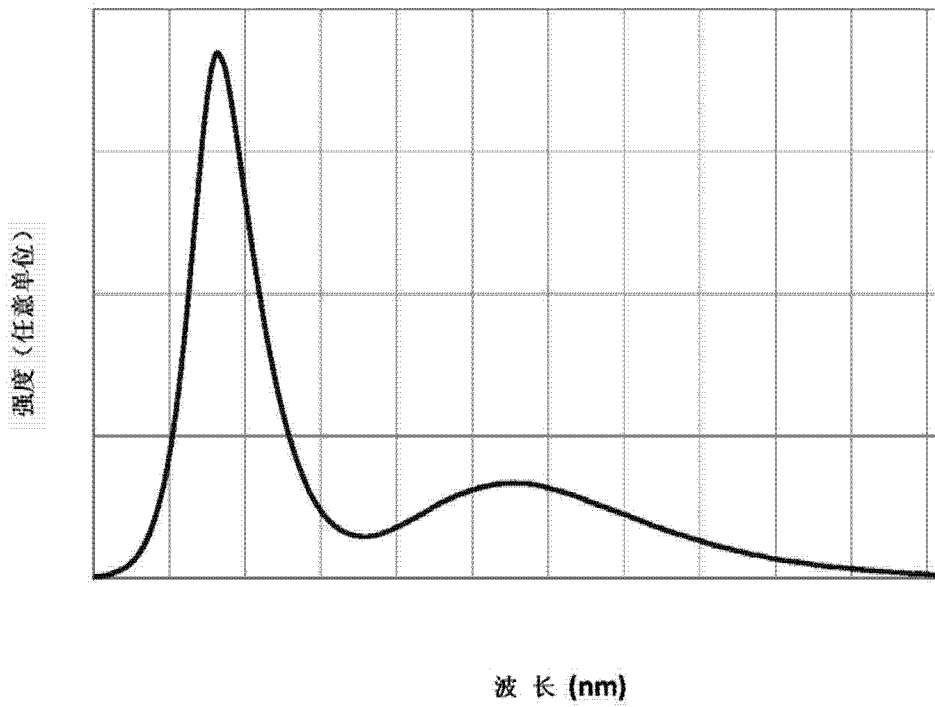


图 2c. 掺杂  $\text{Eu}^{2+}$  的  $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ga}_2\text{S}_3\text{F}_2$  的光致发光 (PL) 光谱

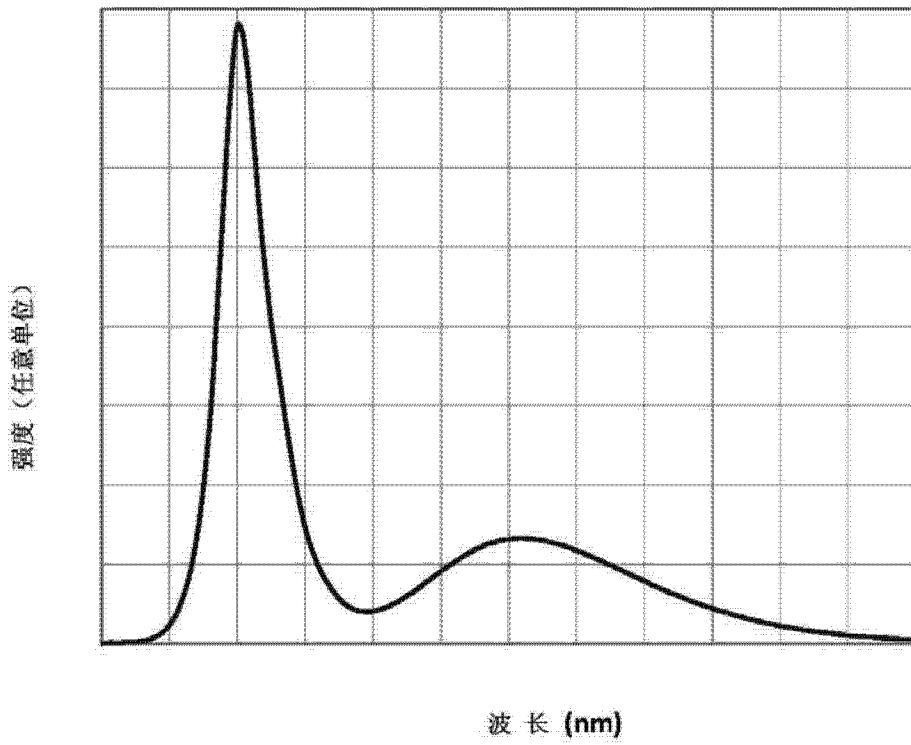


图 2d. 掺杂 Eu<sup>2+</sup> 的 Ca<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>F<sub>2</sub> 的光致发光 (PL) 光谱

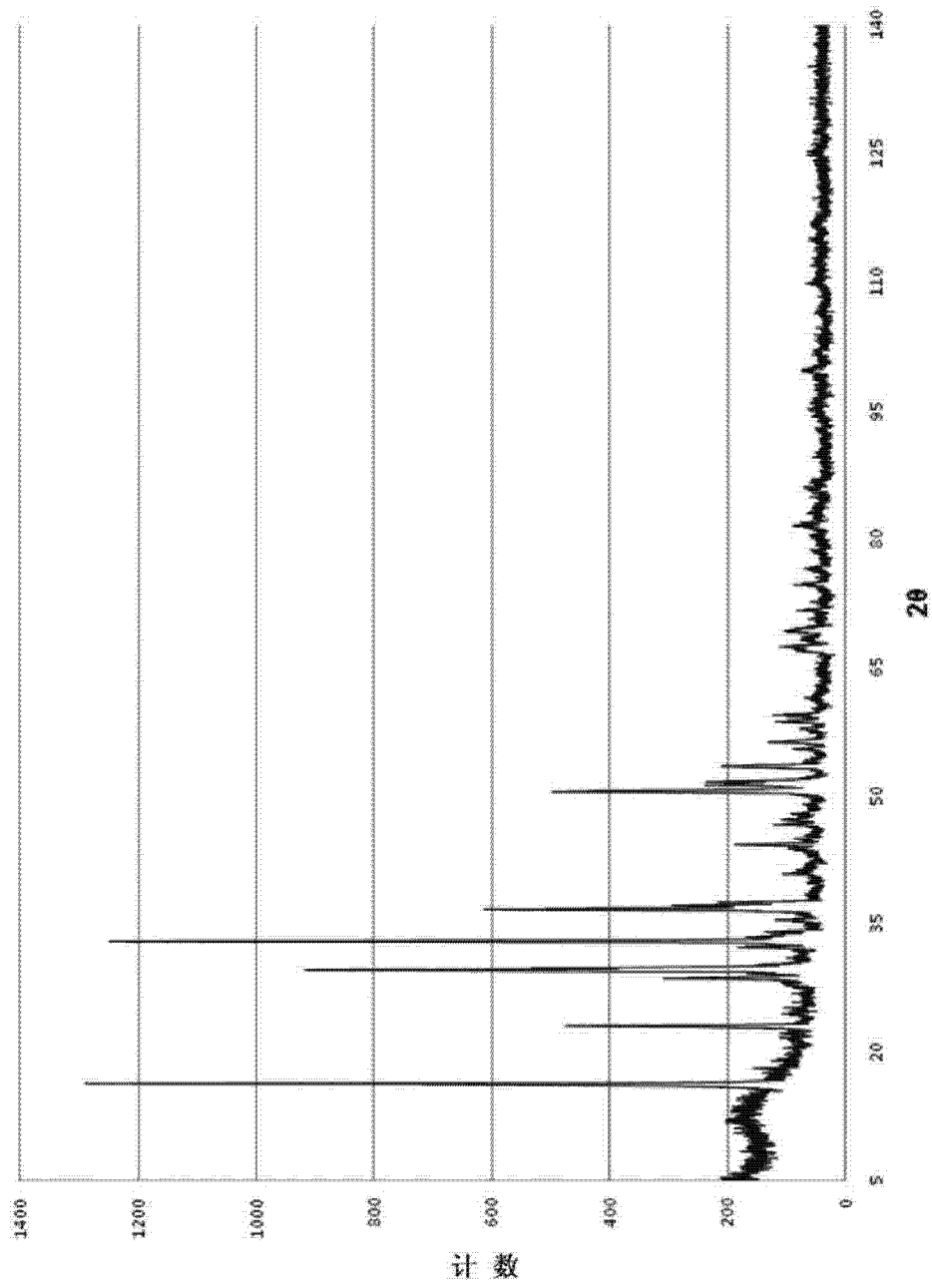


图 3. 掺杂 Eu<sup>2+</sup> 的 CaSrGa<sub>2</sub>SSe<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 的粉末 X 射线衍射曲线