

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
H01J 29/20
H01J 61/44 C09K 11/85



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99801844.9

[45] 授权公告日 2003 年 12 月 3 日 [11] 授权公告号 CN 1129950C

[22] 申请日 1999.9.20 [21] 申请号 99801844.9
[30] 优先权
[32] 1998.10.19 [33] EP [31] 98203514.9
[86] 国际申请 PCT/EP99/07021 1999.9.20
[87] 国际公布 WO00/24028 英 2000.4.27
[85] 进入国家阶段日期 2000.6.15
[71] 专利权人 皇家飞利浦电子有限公司
地址 荷兰艾恩德霍芬
[72] 发明人 R·T·维格 A·梅杰林克
审查员 闫士喜

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 张志醒

权利要求书 2 页 说明书 4 页 附图 1 页

[54] 发明名称 荧光材料和使用这种荧光材料的荧光屏和放电灯

[57] 摘要

本发明涉及一种荧光材料，它包括由铟、钪和选自稀土元素和/或过渡金属的活化剂。这种荧光材料被波长足够短的辐射激发时，可以起到量子切割器的作用，其量子效率在 100% 以上。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种具有由一种无机晶体化合物组成的基本晶格的荧光材料, 所述材料包括:

5 至少 1 mol % 钇,

 至少 0.1 mol % 的一种选自过渡金属和稀土元素的组的活化剂, 和

 至少 0.1 mol % 的一种增感剂, 其特征在于, 所述增感剂是铒并且所述铒的浓度选自 0.1 mol % 至 5 mol % 的范围, 其中述活化剂包括一种或多种选自锰、钐、铕、钆、铽、镝、钬和铪组成的组的元素, 其中所述活化剂的浓度
10 选自 0.1 mol % 至 1 mol % 的范围, 如果所述荧光材料只包括增感剂而不包括活化剂, 则用波长范围在 100nm 至 195nm 的紫外线激发时, 所述荧光材料具有钇的 310nm 至 315nm 的范围的特征线发射。

2. 根据权利要求 1 所述的荧光材料, 其特征在于, 所述材料还包括至少一种选自钇、铈和镧组成的组的元素。

15 3. 根据权利要求 1 或 2 所述的荧光材料, 其特征在于, 所述材料包含氟。

4. 根据权利要求 1 所述的荧光材料, 其特征在于, 所述基本晶格由 LiGdF_4 构成, 其中钇可以部分地被至少一种选自钇、铈和镧组成的组的元素代替。

5. 一种荧光屏, 它包含一种具有由一种无机晶体化合物组成的基本晶格的荧光材料, 所述材料包括:

20 至少 1 mol % 钇,

 至少 0.1 mol % 的一种选自过渡金属和稀土元素的组的活化剂, 和

 至少 0.1 mol % 的一种增感剂, 其特征在于, 所述增感剂是铒并且所述铒的浓度选自 0.1 mol % 至 5 mol % 的范围, 其中述活化剂包括一种或多种选自锰、钐、铕、钆、铽、镝、钬和铪组成的组的元素, 其中所述活化剂的浓
25 度选自 0.1 mol % 至 1 mol % 的范围, 如果所述荧光材料只包括增感剂而不包括活化剂, 则用波长范围在 100nm 至 195nm 的紫外线激发时, 所述荧光材料具有钇的 310nm 至 315nm 的范围的特征线发射。

6. 一种放电灯, 它配备有一种具有由一种无机晶体化合物组成的基本晶格的荧光材料, 所述材料包括:

至少 1 mol % 钇,
至少 0.1 mol % 的一种选自过渡金属和稀土元素的组的活化剂, 和
至少 0.1 mol % 的一种增感剂, 其特征在于, 所述增感剂是铒并且所述
铒的浓度选自 0.1 mol % 至 5 mol % 的范围, 其中述活化剂包括一种或多种选
5 自锰、钐、铕、钇、铽、镱、铟和铪组成的组的元素, 其中所述活化剂的浓
度选自 0.1 mol % 至 1 mol % 的范围, 如果所述荧光材料只包括增感剂而不包
括活化剂, 则用波长范围在 100nm 至 195nm 的紫外线激发时, 所述荧光材料
具有钇的 310nm 至 315nm 的范围的特征线发射。

7. 根据权利要求 6 所述的放电灯, 其特征在于, 它配备有一个充有氙气
10 的气密灯壳。

荧光材料和使用这种荧光材料的荧光屏和放电灯

5 技术领域

本发明涉及一种具有由一种无机晶体化合物组成的基本晶格的荧光材料，这种材料包括至少 1 mol % 钆、至少 0.1 mol % 的一种选自过渡金属和稀土元素的组的活化剂和至少 0.1 mol % 的一种增感剂。

10 背景技术

从荷兰专利申请 186707 可以知道一种此类的荧光材料。在已知的荧光材料中，增感剂选自铅、铈和铈组成的组，活化剂选自锰、铽和镱组成的组。无机晶体化合物以及增感剂和钆的浓度是这样选择的，即荧光材料在不含活化剂而只由增感剂和钆组成时，在大约 254nm 波长的紫外线的辐照下，该材料具有钆的在 310nm 至 315nm 的范围的特征线辐射。换言之，荧光材料处于激发状态时，出现能量从增感剂到钆的转移。如同在已知荧光材料中那样，如果荧光材料除增感剂和钆之外还含有活化剂，则即使在活化剂浓度相对低的情况下，也出现能量从钆到活化剂的有效转移。这种低浓度的活化剂可以使荧光材料的成本较低。此外，在这种低浓度的活化剂的情况下，较少浓度猝熄，从而可以获得较大的光通量。但已知荧光材料有这样的缺点，即对于各激发态紫外线光子只产生一个可见光子，因而量子效率受到限制。

发明内容

本发明的目的是提供一种具有相对高的量子效率的荧光材料。

25 因此，根据本发明的一种具有由一种无机晶体化合物组成的基本晶格的荧光材料，所述材料包括：至少 1 mol % 钆，至少 0.1 mol % 的一种选自过渡金属和稀土元素的组的活化剂，和至少 0.1 mol % 的一种增感剂，其特征在于，所述增感剂是铒并且所述铒的浓度选自 0.1 mol % 至 5 mol % 的范围，其中述活化剂包括一种或多种选自锰、钐、镧、铈、铽、镱、铈和铈组成的组的元素，

其中所述活化剂的浓度选自 0.1 mol % 至 1 mol % 的范围, 如果所述荧光材料只是增光而不被活化, 则用波长范围在 100nm 至 195nm 的紫外线激发时, 所述荧光材料具有钐的 310nm 至 315nm 的范围的特征线发射。

5 若荧光材料不包含任何活化剂而只包含增感剂和钐, 这意味着在激发状态时出现能量从铒到钐的转移。

已发现, 如果根据本发明的荧光材料用大约 150nm 的紫外线激发时, 不仅增感剂产生可见光, 活化剂也产生可见光, 这是由于荧光材料中存在一部分是 Er^{3+} 离子的结果, 这些离子吸收紫外线光子之后按两个步骤转移激发能量。激发辐射激发 Er^{3+} 离子的 $^2\text{F}_{7/2}$ 能级, 或者 $4\text{f}^{10}5\text{d}$ 能级。借助于谐振能量的转移, 10 被 Er^{3+} 离子吸收的能量的一部分转移到钐, 使得位于 Er^{3+} 离子周围的 Gd^{3+} 离子的 $^6\text{D}_j$ 能级或 $^6\text{I}_j$ 能级受到激发。 Er^{3+} 离子的剩余能量主要是在 Er^{3+} 离子从 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级回落到基态的过程中转移, 同时发射出绿光子。处于 Gd^{3+} 离子的能量借助经许多 Gd^{3+} 离子的能量迁移而传递到活化剂离子。能量转移到活化剂离子, 接着活化剂离子回落到基态, 同时发射出可见光子。由于至少一部分激发态光子转 15 换成两个可见光子, 因而采用根据本发明的荧光材料可使量子效率达到 100 % 以上。由于钐的有效的能量转移, 因而增感剂和活化剂的浓度可以这样地选择, 即使增感剂离子在空间中与活化剂离子分开, 从而避免了因增感剂-活化剂对中的交叉弛豫而引起的猝熄, 因而量子效率较高。

已发现, 对于根据本发明的荧光材料, 凡是活化剂由一种或多种选自锰、 20 钐、 铕、 钆、 铽、 镱、 铟和铊组成的组的元素的, 都能取得令人满意的结果。

铒的浓度最好在 0.1 mol % 至 5 mol % 的范围, 活化剂的浓度最好在 0.1 mol % 至 1 mol % 的范围。

根据本发明的荧光材料, 除铒、钐和一种或多种活化剂之外, 还包含至少一种选自钐、铕和镱组成的组的元素, 也能取得令人满意的结果。这三种元素较便宜, 因此采用一种或多种这些元素可以降低荧光材料的成本。还发现, 25 荧光材料的吸收带的峰值位置受到这些元素的影响, 因而加入一种或多种这些元素可以使荧光材料的吸收带与激发源的发射带良好地重叠。此外还发现, 氟会影响 Er^{3+} 离子 $4\text{f}^{10}5\text{d}$ 能级的位置, 从而使得荧光材料达到良好的吸收表现。

采用根据本发明的荧光材料, 其基本晶格由 LiGdF_4 构成, 其中可以采用

至少一种选自钇、铈和镧组成的组的元素来部分地代替钇,也取得令人满意的结果。

根据本发明的荧光材料适用于放电灯特别是配备有充有氙气的气密灯壳的放电灯的荧光屏。氙放电产生较多的紫外线辐射,其波长范围非常适宜激发根据本发明的荧光材料。

附图说明

图1是根据本发明的荧光材料发射光谱。

具体实施方式

从下面说明的实施例可以清楚理解本发明的上述和其它方面。

将0.140克的 ErF_3 、8.754克的 GdF_3 、0.027克的 TbF_3 和1.079克的 LiF 在研钵中干燥地混合。接着将粉料放入高频加热的布里奇曼(Bridgeman)装置中连续加热到熔点以上并慢慢冷却。用X线衍射法检测粉料的纯度:得出的粉料呈现为结晶纯。利用适宜于真空紫外线条件下进行测量的光谱荧光计对粉料进行光学测定。在分别用145nm和273nm波长的辐射进行激发的情况下,得出图1所示的发射光谱。发射光的波长以nm在横坐标轴上描出。辐射强度以任意单位(arbitrary units)在纵坐标轴上描出。在用波长为145nm的辐射激发的情况下, Er^{3+} 离子从 $4f^{11}$ 态激发到 $4f^{10}5d^1$ 态。粉料的发射光谱在蓝色光谱区有若干线条,这表明发射是从 Tb^{3+} 离子的 $^5\text{D}_3$ 能级进行的。此外,在发射光谱的绿色范围还可以看到若干对应于 Tb^{3+} 离子的从 $^5\text{D}_4$ 能级的发射的线条。在发射光谱中还可以看到若干线条是 Er^{3+} 的从 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级的发射产生的。在紫外光谱中,在311nm处可以得到 Gd^{3+} 的发射。此发射光谱表明,能量转移到 Gd^{3+} 离子时,激发态的 Er^{3+} 离子从 $4f^{10}5d$ 能级回落到 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级或到此能级之上的一个能级。在后者的情况下,对于 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级有快速弛豫现象。 Er^{3+} 离子从 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级回落到基态,同时发射出绿色光子。处于 Er^{3+} 离子的能量借助于许多 Gd^{3+} 离子的能量迁移而传递给 Tb^{3+} 离子。 Tb^{3+} 离子吸收能量,接着回落到基态,同时发射出绿光。

在借助波长273nm的辐射进行激发的情况下, Er^{3+} 离子的 $4f^{10}5d$ 能级不被激发。 Gd^{3+} 离子从 $4f^7(^8\text{S}_{7/2})$ 态激发至 $4f^7(^6\text{I}_1)$ 态。接着,能量传递给 Tb ,小部分

传递给 Er。发射光谱的线条与借助 145nm 波长的辐射激发时的一样。所测得的 Er 和 Tb 在此光谱中的不同发射的强度比如同借助 145nm 波长的辐射激发的那样, 表示在 Er^{3+} 离子的 $4f^{10}5d$ 能级不被激发并且能量不从 Er 传递至 Tb 的情况下的比值。这可从 Er ($^4\text{S}_{3/2}$) 在 145nm 的激发态相对于 145nm 激发态的增加量而计算出来, Er 离子在 145nm 激发态的百分比只是传递给 Gd 的能量的一部分, 从而使其回落至 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级或其上的一个能级。这大致是所使用的 LiGdF_4 晶格的 30%。

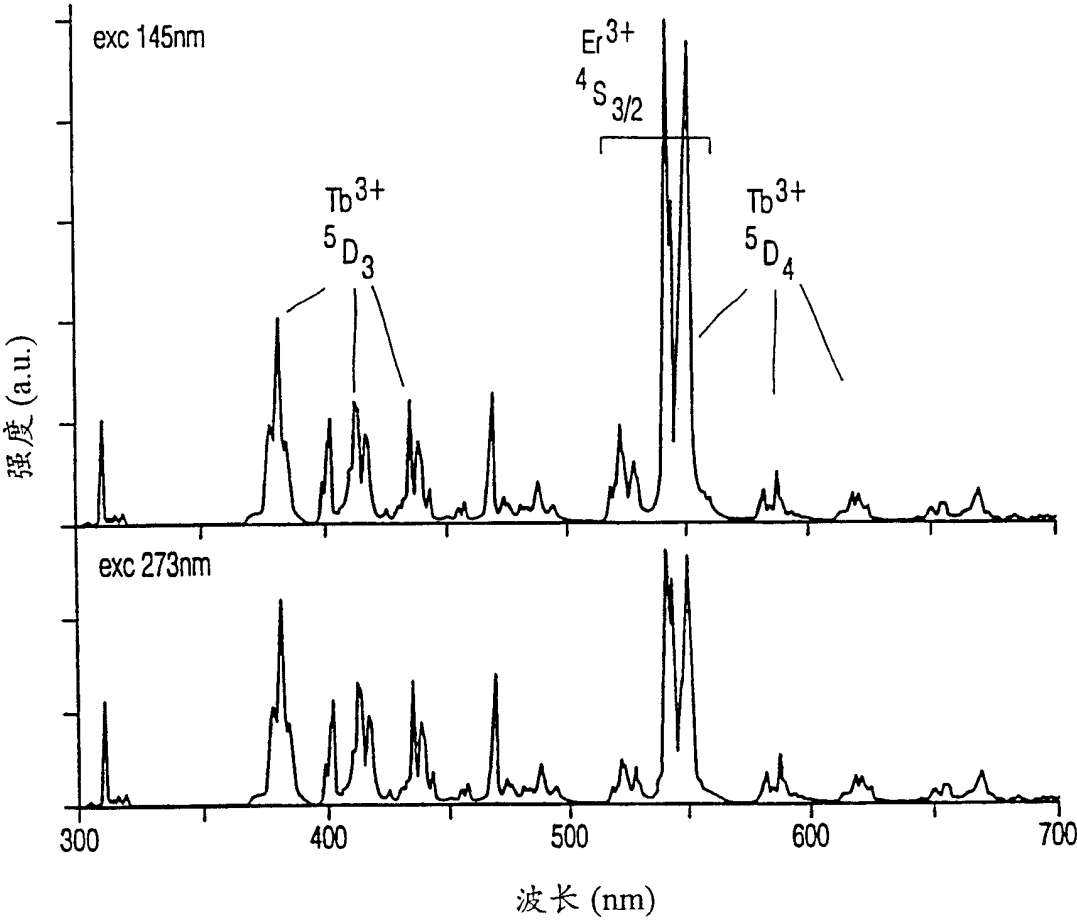


图 1