

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
19. November 2020 (19.11.2020)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2020/229374 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C09K 11/68 (2006.01) C09K 11/67 (2006.01)
C09K 11/69 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2020/062960

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. Mai 2020 (11.05.2020)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2019 207 046.9
15. Mai 2019 (15.05.2019) DE

(71) Anmelder: **OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS GMBH** [DE/DE]; Leibnizstr. 4, 93055 Regensburg (DE).

(72) Erfinder: **SEIBALD, Markus**; Bahnhofstraße 28A, 86916 Kaufering (DE). **BAUMANN, Dominik**; Großhaderner Str. 21b, 81375 München (DE). **STOLL, Christiane**; Lohbachufer 5, Top30, 6020 Innsbruck (AT). **STOLL, Ion**; Brennesstraße 10, 93105 Tegernheim (DE). **HUPPERTZ, Hubert**; Erzherzog-Eugen-Str. 5, 6020 Innsbruck (AT). **HEYMANN, Gunter**; Fassergasse 30, 6060 Hall in Tirol (AT). **WURST, Klaus**; Bahnhofstr. 32a, 6170 Zirl (AT).

(74) Anwalt: **KANZIAN, Tanja** et al.; c/o OSRAM GmbH, Marcel-Breuer-Straße 6, 80807 München (DE).

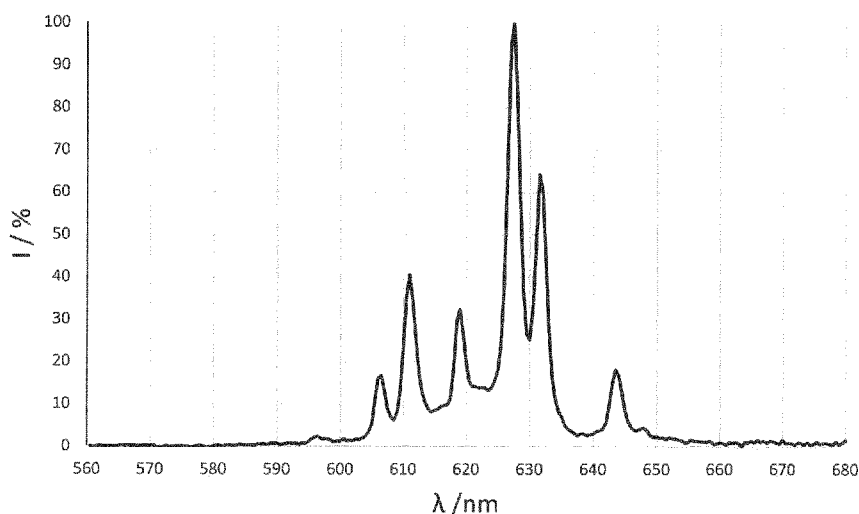
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: MANGANESE-DOPE RED LUMINESCENT MATERIAL AND CONVERSION LED

(54) Bezeichnung: MANGAN DOTIERTER ROTER LEUCHTSTOFF UND KONVERSIONS-LED

FIG. 2



(57) Abstract: The invention relates to a luminescent material of the empirical formula $A_3M^*cO_xF_y:Mn^{4+}$, wherein - A = Li, Na, Rb, K and/or Cs, - M^* = Cr, Mo and/or W, - $-3 + 6c \leq 2x + y - 0 < x$, $0 < y$ and $-0 < c$.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Leuchtstoff der Summenformel $A_3M^*cO_xF_y:Mn^{4+}$ angegeben, wobei - A = Li, Na, Rb, K und/oder Cs, - M^* = Cr, Mo und/oder W, - $-3 + 6c \leq 2x + y - 0 < x$, $0 < y$ und $-0 < c$.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2020/229374 A1

Veröffentlicht:

- *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

Beschreibung

MANGAN DOTIERTER ROTER LEUCHTSTOFF UND KONVERSIONS-LED

- 5 Die Erfindung betrifft einen Leuchtstoff und eine Konversions-LED, die insbesondere den Leuchtstoff umfasst.

In weißlichtemittierenden Konversions-LEDs, wie sie in der Allgemeinbeleuchtung eingesetzt werden, wird der Rotanteil
10 der weißen Gesamtstrahlung durch die Konversion von blauem Primärlicht einer Halbleiterschichtenfolge in langwelligere, rote Strahlung mittels eines anorganischen Leuchtstoffes erzeugt. Dabei spielen Form und Position der Emissionsbande im roten Spektralbereich eine entscheidende Rolle. Das
15 menschliche Auge ist für rote Strahlung grundsätzlich unempfindlicher als z.B. für grüne Strahlung. Je kleiner die Energie bzw. je größer die Wellenlänge im Wellenlängenbereich über 555 nm wird, umso schlechter/ineffizienter kann insbesondere rote Strahlung wahrgenommen werden. In einer
20 weißlichtemittierenden Konversions-LED sind jedoch die roten Spektralbereiche, insbesondere die tiefroten Spektralbereiche mit großen Wellenlängen dann besonders wichtig, wenn die Konversions-LED einen hohen Farbwiedergabeindex („color rendering index“, CRI) in Kombination mit hoher spektraler
25 Effizienz („luminous efficacy of radiation“, LER) und niedriger korrelierter Farbtemperatur („correlated color temperature“, CCT) besitzen soll. Typische rote Leuchtstoffe für diese Anwendungen basieren auf Eu^{2+} - oder Ce^{3+} -Emission, wobei diese Elemente in anorganische Wirtsstrukturen
30 eingebracht werden, in denen sie dann unter Absorption von blauem Licht langwelligere Emissionen hervorbringen. Diese Leuchtstoffe weisen in der Regel breite Emissionsbanden auf. Demnach werden im Fall von rot emittierenden Leuchtstoffen

zwangsläufig auch viele Photonen in solche spektralen Bereiche konvertiert (große Wellenlängen; z.B. > 650 nm), die vom menschlichen Auge nur noch sehr ineffizient wahrgenommen werden können. Dies führt zu einer stark verringerten

5 Effizienz der Konversions-LED in Bezug auf die Augenempfindlichkeit. Um dieses Problem zu lösen, kann versucht werden, das Emissionsspektrum durch Variationen der chemischen Zusammensetzung der Wirtsstruktur kurzwellig zu verschieben, d.h. den integralen Überlapp mit der

10 Augenempfindlichkeitskurve zu erhöhen. Durch die gaußartige Verteilung der emittierten Photonen führt dies aber auch zu einer Reduzierung der Photonenzahl im gewünschten roten Spektralbereich, wonach die oben genannten Kriterien nicht mehr erfüllt werden können.

15

Leuchtstoffe wie das Nitridolithoaluminat „ $\text{SrLiAl}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ “ (WO 2013/175336 A1; Narrow-band red-emitting $\text{Sr}[\text{LiAl}_3\text{N}_4]:\text{Eu}^{2+}$ as a next-generation LED-phosphor material, Nature Materials 2014; P. Pust et al.) weisen bereits extrem schmale Emissionsbanden

20 mit FWHM < 55 nm auf, was zu einer Reduzierung solcher konvertierten Photonen führt, die im langwelligen Bereich des sichtbaren Spektrums (langwellige Flanke der Emissionsbande) vom menschlichen Auge sehr ineffizient wahrgenommen werden. Gleichzeitig liegt jedoch das Emissionsmaximum von

25 $\text{SrLiAl}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ mit etwa 650 nm schon so weit im tief roten Bereich, dass Konversions-LEDs mit diesem Leuchtstoff als einzige Rotkomponente kaum einen oder keinen Effizienzvorteil gegenüber Lösungen mit breitbandigeren Leuchtstoffen besitzen. Die Effizienzverluste dominieren hier den CRI-

30 Gewinn (R9). Ein anderer Leuchtstoff, das $\text{SrMg}_3\text{SiN}_4:\text{Eu}^{2+}$ (Toward New Phosphors for Application in Illumination-Grade White pc-LEDs: The Nitridomagnesosilicates $\text{Ca}[\text{Mg}_3\text{SiN}_4]:\text{Ce}^{3+}$, $\text{Sr}[\text{Mg}_3\text{SiN}_4]:\text{Eu}^{2+}$ and $\text{Eu}[\text{Mg}_3\text{SiN}_4]$, Chemistry of Materials 2014,

S. Schmiechen et al.), zeigt eine blauverschobene, ebenfalls extrem schmale Emissionsbande ($\text{FWHM} < 45 \text{ nm}$), welche ihr Emissionsmaximum bei ca. 615 nm und damit in einem idealen Bereich für Rotleuchtstoffe besitzt. Unvorteilhafterweise

5 zeigt diese Verbindung ein starkes thermisches Quenching, so dass bereits bei Raumtemperatur fast keine Emission mehr zu beobachten ist. Eine Anwendung in Konversions-LEDs ist damit nicht möglich.

10 Die Form und Position des Emissionsspektrums hängt, neben der chemischen Zusammensetzung der Wirtsstruktur und weiteren Faktoren, auch von der Natur der Aktivatorionen ab. Die elektronischen Übergänge, die in den Aktivatorionen bei Absorption und Emission ablaufen führen dann zu den jeweils

15 typischen Emissionsspektren. Für Eu^{2+} sind dies, wie beschrieben, mehr oder weniger breite Banden. Um den Effizienzverlust durch langwellige Photonen außerhalb des gewünschten Bereiches bei Rotleuchtstoffen zu minimieren, können z.B. Mn^{4+} dotierte Verbindungen eingesetzt werden. Da

20 hier verglichen mit Eu^{2+} andere elektronische Übergänge stattfinden, zeichnet sich das Emissionsspektrum hier durch einen Liniencharakter aus, wobei die FWHM Werte dieser Linien deutlich kleiner sind ($< 10 \text{ nm}$) als die entsprechenden Emissionsbanden z.B. für Eu^{2+} -basierte Leuchtstoffe. Eine

25 Materialklasse welche große Aufmerksamkeit auf sich gezogen hat ist die der Mn^{4+} dotierten Hexafluorosilicate. Besonders hervorzuheben ist hier die Verbindung $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$.

Es besteht somit ein großer Bedarf an rot emittierenden

30 Leuchtstoffen, deren spektrale Breite der Emission („full width at half maximum“, FWHM) möglichst klein ist, um die Zahl der Photonen in Spektralbereichen geringer

Augenempfindlichkeit klein zu halten und gleichzeitig viele Photonen im gewünschten roten Spektralbereich zu emittieren.

5 Eine Aufgabe der Erfindung besteht darin, einen Leuchtstoff anzugeben, der im roten Spektralbereich Strahlung emittiert und eine kleine spektrale Breite der Emission aufweist. Ferner ist es eine Aufgabe der Erfindung, eine Konversions-LED mit dem hier beschriebenen Leuchtstoff anzugeben.

10 Diese Aufgabe wird beziehungsweise diese Aufgaben werden durch einen Leuchtstoff und eine Konversions-LED gemäß den unabhängigen Ansprüchen gelöst. Vorteilhafte Ausführungsformen und Weiterbildungen der Erfindung sind Gegenstand der jeweils abhängigen Ansprüche.

15

Es wird ein Leuchtstoff, insbesondere ein rot emittierender Leuchtstoff angegeben.

20 Gemäß zumindest einer Ausführungsform weist der Leuchtstoff die Summenformel $A_3M^*_cO_xF_y:Mn^{4+}$ auf, wobei

- A = Li, Na, Rb, K und/oder Cs,

- $M^* = Cr, Mo$ und/oder W,

- $3 + 6c = 2x + y$

- $0 < x, 0 < y$ und

25 - $0 < c$.

Gemäß zumindest einer Ausführungsform weist der Leuchtstoff die Summenformel $A_3M_bO_xF_y:Mn^{4+}$ auf, wobei

- A = Li, Na, Rb, K und/oder Cs,

30 - $M = V$ und/oder Nb,

- $3 + 5b = 2x + y$

- $1 < x, 0 < y$ und

- $0 < b$.

Hier und im Folgenden werden Leuchtstoffe anhand von Summenformeln beschrieben. Es ist bei den angegebenen Summenformeln möglich, dass der Leuchtstoff weitere Elemente etwa in Form von Verunreinigungen aufweist, wobei diese Verunreinigungen zusammengekommen bevorzugt höchstens einen Gewichtsanteil an dem Leuchtstoff von höchstens 1 Promille oder 100 ppm (parts per million) oder 10 ppm aufweisen sollten.

10

Ein bekannter Mn-dotierter Leuchtstoff ist $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$. Das Emissionsspektrum dieses Leuchtstoffs zeichnet sich durch schmale Emissionsbanden aus, wobei die Halbwertsbreiten dieser Emissionsbanden unter 10 nm liegen und damit deutlich kleiner sind als entsprechende Emissionsbanden z.B. für Eu^{2+} -dotierte Leuchtstoffe. $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ weist eine Peakwellenlänge von 631 nm auf und wird durch eine Fällungsreaktion in wässriger Flusssäure (HF) hergestellt (Efficient Mn (IV) Emission in Fluorine Coordination, A.G. Paulusz, J.

20 Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology 1973, 942). Als Edukte dienen beispielweise K_2CO_3 oder KF (welches auch durch Lösen von K_2CO_3 in HF entsteht) sowie SiO_2 und eine Mangan-Quelle.

25 Überraschenderweise ist es den Erfindern der vorliegenden Anmeldung gelungen, Mn^{4+} -dotierte Oxofluoride herzustellen, die bei einer Anregung mit einer Primärstrahlung eine Emission bzw. Sekundärstrahlung mit einer Peakwellenlänge im roten Spektralbereich zwischen etwa 625 nm bis 635 nm zeigen.

30 Es ist literaturbekannt, dass Mn^{4+} dotierte oxidische Verbindungen grundsätzlich bei größeren Wellenlängen emittieren als die entsprechenden fluoridischen Verbindungen

[A review on Mn^{4+} activators in solids for warm white light-emitting diodes, RSC Advances 2016, Chen et al.; Research progress and application prospects of transition metal Mn^{4+} -activated luminescent materials, Journal of Materials Chemistry C 2016, Zhou et al.] Mit der damit überraschend kurzwelligen Peakwellenlänge der Mn-dotierten Oxofluoride liegt die Emission mit Vorteil in einem bevorzugten Bereich für rote Leuchtstoffe. Durch die Lage der Peakwellenlänge und der gleichzeitig kleine Halbwertsbreite der Emissionsbanden werden mit Vorteil viele Photonen im gewünschten sichtbaren roten Spektralbereich emittiert und die konvertierten Photonen im langwelligen roten Bereich des sichtbaren Spektrums, die vom menschlichen Auge sehr ineffizient wahrgenommen werden, werden geringgehalten. Damit eignen sich die Leuchtstoffe hervorragend für eine Konversions-LED, die eine weiße Gesamtstrahlung emittiert, da ein hoher Farbwiedergabeindex (R9) und eine hohe spektrale Effizienz („luminous efficacy of radiation“, LER) der Gesamtstrahlung erreicht werden kann. Zudem können die Leuchtstoffe in Hintergrundbeleuchtungsvorrichtungen, die zur Darstellung großer Farbräume geeignet sind, wie zum Beispiel Displays, eingesetzt werden.

Als "Peakwellenlänge" oder „Emissionsmaximum“ wird vorliegend die Wellenlänge im Emissionsspektrum eines Leuchtstoffs bezeichnet, bei der die maximale Intensität im Emissionsspektrum liegt.

Gemäß zumindest einer Ausführungsform weist der Leuchtstoff die Summenformel $\text{A}_3\text{M}^*\text{O}_x\text{F}_{9-2x}:\text{Mn}^{4+}$ auf, wobei

- A = Li, Na, Rb, K und/oder Cs,
- M^* = Cr, Mo und/oder W,

und

- $0 < x < 4,5$.

Gemäß zumindest einer Ausführungsform weist der Leuchtstoff die Summenformel $A_3M^*O_xF_{9-2x}:Mn^{4+}$ auf, wobei

5 - $A = Li, Na, Rb, K$ und/oder Cs ,

- $M^* = Cr, Mo$ und/oder W ,

und

- $x = 1, x = 2, x = 3$ oder $x = 4$, bevorzugt $x = 1$. Der

Leuchtstoff mit einem Anteil an Sauerstoff $x = 1$ hat sich als

10 besonders effizient und stabil gezeigt.

Gemäß zumindest einer Ausführungsform weist der Leuchtstoff die Summenformel $(K_{1-z}A^*_z)_3M^*O_xF_{9-2x}:Mn^{4+}$ auf, wobei

- $A^* = Li, Na, Rb, K$ und/oder Cs ,

15 - $M^* = Cr, Mo$ und/oder W ,

- $0 \leq z \leq 1$, bevorzugt $0 \leq z < 1$ und

- $x = 1, x = 2, x = 3$ oder $x = 4$.

Gemäß zumindest einer Ausführungsform weist der Leuchtstoff

20 die Summenformel $K_3M^*O_xF_{9-2x}:Mn^{4+}$ auf, wobei

- $M^* = Cr, Mo$ und/oder W und

- $x = 1, x = 2, x = 3$ oder $x = 4$, bevorzugt $x = 1$.

Gemäß zumindest einer Ausführungsform weist der Leuchtstoff

25 die Summenformel $K_3M^*OF_7:Mn^{4+}$ auf, wobei

- $M^* = Cr, Mo$ und/oder W , bevorzugt $M^* = Mo$ oder W .

Gemäß zumindest einer Ausführungsform weist der Leuchtstoff die Summenformel $A_3MO_xF_{8-2x}:Mn^{4+}$ auf, wobei

30 - $A = Li, Na, Rb, K$ und/oder Cs ,

- $M = V$ und/oder Nb ,

und

- $1 < x < 4$.

Gemäß zumindest einer Ausführungsform weist der Leuchtstoff die Summenformel $A_3MO_xF_{8-2x}:Mn^{4+}$ auf, wobei

- A = Li, Na, Rb, K und/oder Cs,

5 - M = V und/oder Nb,

und

- x = 2 oder x = 3, bevorzugt x = 2. Der Leuchtstoff mit Anteil an Sauerstoff x = 2 hat sich als besonders effizient und stabil gezeigt.

10

Gemäß zumindest einer Ausführungsform weist der Leuchtstoff die Summenformel $(K_{1-z}A^*_z)_3MO_xF_{8-2x}:Mn^{4+}$ auf, wobei

- A* = Li, Na, Rb und/oder Cs,

- M = V und/oder Nb,

15 - $0 \leq z \leq 1$ und

- x = 2 oder x = 3, bevorzugt x = 2.

Gemäß zumindest einer Ausführungsform weist der Leuchtstoff die Summenformel $(K_{1-z}Na_z)_3MO_xF_{8-2x}:Mn^{4+}$ auf, wobei

20 - M = V und/oder Nb,

- $0 < z \leq 2/3$ und

- x = 2 oder x = 3, bevorzugt x = 2. Insbesondere Leuchtstoffe, die K und Na aufweisen haben sich als besonders stabil und effizient erwiesen.

25

Gemäß zumindest einer Ausführungsform weist der Leuchtstoff die Summenformel $(K_{1-z}Na_z)_3MO_2F_4:Mn^{4+}$ auf, wobei

- M = V und/oder Nb, bevorzugt M = Nb und

- $0 < z \leq 2/3$, bevorzugt z = 1/3.

30

Mn^{4+} kann gemäß einer weiteren Ausführungsform in Mol%-Mengen zwischen 0,1 Mol% bis 10 Mol%, 0,5 Mol% bis 8 Mol% oder 1 Mol% bis 6 Mol% vorhanden sein.

Gemäß zumindest einer Ausführungsform ist der Leuchtstoff dazu befähigt, Primärstrahlung aus dem UV bis blauen Spektralbereich zu absorbieren und in Sekundärstrahlung zu konvertieren, die im roten Spektralbereich liegt.

Zudem weist der Leuchtstoff gemäß zumindest einer Ausführungsform eine Halbwertsbreite der Emissionsbanden unter 15 nm auf. Insbesondere ist die Halbwertsbreite der Emissionsbande mit der maximalen Intensität (Emissionsmaximum, Peakwellenlänge) unter 15 nm.

Unter der Halbwertsbreite (FWHM, full width at half maximum) wird hier und im Folgenden die spektrale Breite auf halber Höhe des Maximums eines Emissionspeaks bzw. einer Emissionsbande oder Emissionslinie verstanden.

Die Leuchtstoffe $\text{K}_3\text{MoOF}_7:\text{Mn}^{4+}$, $\text{K}_3\text{WOF}_7:\text{Mn}^{4+}$ und $\text{K}_2\text{NaNbO}_2\text{F}_4:\text{Mn}^{4+}$ emittieren beispielweise bei Anregung mit einer Primärstrahlung aus dem UV- bis blauen Spektralbereich eine Sekundärstrahlung mit einer Peakwellenlänge im roten Spektralbereich bei etwa 630 nm. Die Emissionsbanden der Leuchtstoffe weisen eine geringe Halbwertsbreite und damit eine hohe Lichtausbeute infolge eines großen Überlapps mit der menschlichen Augenempfindlichkeitskurve mit einem Maximum bei 555 nm, auf. Dadurch können mit diesen Leuchtstoffen besonders effiziente Konversions-LEDs bereitgestellt werden.

Die Erfindung betrifft ferner eine Leuchtstoffzusammensetzung umfassend einen hier beschriebenen Leuchtstoff und eine anorganische Verbindung. Dabei gelten alle Ausführungen und Definitionen des Leuchtstoffs auch für die Leuchtstoffzusammensetzung und umgekehrt.

Gemäß zumindest einer Ausführungsform weist der Leuchtstoff der Leuchtstoffzusammensetzung die Summenformel

$K_3M^*O_xF_{9-2x}:Mn^{4+}$ auf, wobei

- 5 - $M^* = Cr, Mo$ und/oder W und
 - $x = 1, x = 2, x = 3$ oder $x = 4$, bevorzugt $x = 1$.
Insbesondere ist die anorganische Verbindung KHF_2 .

10 Gemäß zumindest einer Ausführungsform weist der Leuchtstoff der Leuchtstoffzusammensetzung die Summenformel $K_3MoOF_7:Mn^{4+}$ auf und die anorganische Verbindung ist KHF_2 .

Die Erfindung betrifft ferner eine Konversions-LED.
Insbesondere weist die Konversions-LED den Leuchtstoff oder
15 die Leuchtstoffzusammensetzung auf. Dabei gelten alle Ausführungen und Definitionen des Leuchtstoffs und der Leuchtstoffzusammensetzung auch für die Konversions-LED und umgekehrt.

20 Gemäß zumindest einer Ausführungsform weist die Konversions-LED eine Halbleiterschichtenfolge auf. Die Halbleiterschichtenfolge ist zur Emission von elektromagnetischer Primärstrahlung eingerichtet.

25 Gemäß zumindest einer Ausführungsform weist die Halbleiterschichtenfolge zumindest ein III-V-Verbindungshalbleitermaterial auf. Bei dem Halbleitermaterial handelt es sich zum Beispiel um ein Nitrid-Verbindungshalbleitermaterial, wie $Al_nIn_{1-n-m}Ga_mN$, wobei
30 jeweils $0 \leq n \leq 1, 0 \leq m \leq 1$ und $n + m \leq 1$ ist. Dabei kann die Halbleiterschichtenfolge Dotierstoffe sowie zusätzliche Bestandteile aufweisen. Der Einfachheit halber sind jedoch nur die wesentlichen Bestandteile der

Halbleiterschichtenfolge, also Al, Ga, In und N, angegeben, auch wenn diese teilweise durch geringe Mengen weiterer Stoffe ersetzt und/oder ergänzt sein können. Insbesondere ist die Halbleiterschichtenfolge aus InGaN geformt.

5

Die Halbleiterschichtenfolge beinhaltet eine aktive Schicht mit mindestens einem pn-Übergang und/oder mit einer oder mit mehreren Quantentopfstrukturen. Im Betrieb der Konversions-LED wird in der aktiven Schicht eine elektromagnetische
10 Strahlung erzeugt. Eine Wellenlänge oder das Emissionsmaximum der Strahlung liegt bevorzugt im ultravioletten und/oder sichtbaren Bereich, insbesondere bei Wellenlängen zwischen einschließlich 300 nm und einschließlich 470 nm.

15 Die Konversions-LED ist bevorzugt dazu eingerichtet, weißes oder farbiges Licht zu emittieren.

In Kombination mit dem in der Konversions-LED vorhandenen Leuchtstoff ist die Konversions-LED bevorzugt dazu
20 eingerichtet, in Vollkonversion rotes Licht oder in Teil- oder Vollkonversion weißes Licht zu emittieren. Solche Konversions-LEDs eignen sich insbesondere für Anwendungen, bei denen ein hoher Farbwiedergabeindex (z.B. R9) benötigt wird, wie in der Allgemeinbeleuchtung oder der
25 Hintergrundbeleuchtung, beispielsweise von Displays, die zur Darstellung großer Farbräume geeignet sind.

Die Konversions-LED weist ein Konversionselement auf. Insbesondere umfasst das Konversionselement den Leuchtstoff
30 oder besteht aus dem Leuchtstoff. Der Leuchtstoff konvertiert zumindest teilweise oder vollständig die elektromagnetische Primärstrahlung in elektromagnetische Sekundärstrahlung im roten Spektralbereich.

Gemäß zumindest einer Ausführungsform weist das Konversionselement bzw. die Konversions-LED neben dem Leuchtstoff keinen weiteren Leuchtstoff auf. Das

5 Konversionselement kann auch aus dem Leuchtstoff bestehen. Der Leuchtstoff kann dazu eingerichtet sein die Primärstrahlung vollständig zu konvertieren. Die Gesamtstrahlung der Konversions-LED liegt gemäß dieser Ausführungsform im roten Bereich des elektromagnetischen

10 Spektrums.

Gemäß zumindest einer Ausführungsform weist das Konversionselement bzw. die Konversions-LED neben dem Leuchtstoff einen weiteren rot emittierenden Leuchtstoff auf.

15 Das Konversionselement kann auch aus dem Leuchtstoff und dem weiteren rot emittierenden Leuchtstoff bestehen. Die Leuchtstoffe können dazu eingerichtet sein die Primärstrahlung vollständig zu konvertieren. Die Gesamtstrahlung der Konversions-LED liegt gemäß dieser

20 Ausführungsform im roten Bereich des elektromagnetischen Spektrums. Beispielsweise kann der weitere rot emittierende Leuchtstoff die Formel $\text{Sr}[\text{Al}_2\text{Li}_2\text{O}_2\text{N}_2]:\text{Eu}$ aufweisen. $\text{Sr}[\text{Al}_2\text{Li}_2\text{O}_2\text{N}_2]:\text{Eu}$ kann bevorzugt in der tetragonalen Raumgruppe $P4_2/m$ kristallisieren. Durch den weiteren

25 Leuchtstoff kann der Farbort der Gesamtstrahlung mit Vorteil nach Bedarf angepasst werden. Ferner kann dadurch eine besonders hohe Farbsättigung und Effizienz erreicht werden, die durch die Verwendung nur eines Leuchtstoffs üblicherweise nicht erzielt werden kann.

30

Gemäß zumindest einer Ausführungsform weist das Konversionselement neben dem Leuchtstoff einen zweiten und/oder dritten Leuchtstoff auf. Das Konversionselement kann

neben dem Leuchtstoff, dem zweiten und dritten Leuchtstoff weitere Leuchtstoffe umfassen. Beispielsweise sind die Leuchtstoffe in einem Matrixmaterial eingebettet. Alternativ können die Leuchtstoffe auch in einer Konverterkeramik
5 vorliegen.

Die Konversions-LED kann einen zweiten Leuchtstoff zur Emission von Strahlung aus dem grünen Spektralbereich aufweisen.

10 Zusätzlich oder alternativ kann die Konversions-LED einen dritten Leuchtstoff aufweisen. Der dritte Leuchtstoff kann zur Emission von Strahlung aus dem gelben Spektralbereich eingerichtet sein. Mit anderen Worten kann die Konversions-
15 LED dann zumindest drei Leuchtstoffe, einen gelb emittierenden Leuchtstoff, einen grün emittierenden Leuchtstoff und den rot emittierenden Leuchtstoff, aufweisen. Die Konversions-LED ist zur Vollkonversion oder Teilkonversion eingerichtet, wobei die Primärstrahlung bei
20 Vollkonversion vorzugsweise aus dem UV bis blauen Spektralbereich und bei Teilkonversion aus dem blauen Bereich ausgewählt ist. Die resultierende Gesamtstrahlung der Konversions-LED ist dann insbesondere eine weiße Mischstrahlung.

25 Zusätzlich oder alternativ kann die Konversions-LED einen vierten Leuchtstoff aufweisen. Der vierte Leuchtstoff kann zur Emission von Strahlung aus dem blauen Spektralbereich eingerichtet sein. Die Konversions-LED kann dann zumindest
30 drei Leuchtstoffe, einen blau emittierenden Leuchtstoff, einen grün emittierenden Leuchtstoff und den rot emittierenden Leuchtstoff, aufweisen. Die Konversions-LED ist zur Vollkonversion eingerichtet, wobei die Primärstrahlung

bei Vollkonversion vorzugsweise aus dem UV Spektralbereich ausgewählt ist. Die resultierende Gesamtstrahlung der Konversions-LED ist dann insbesondere eine weiße Mischstrahlung.

5

Gelbe, blaue und grüne Leuchtstoffe sind dem Fachmann bekannt und werden hier nicht separat aufgeführt.

Zusätzlich zu dem Leuchtstoff vorhandene Leuchtstoffe können insbesondere den Farbwiedergabeindex steigern. Weitere Leuchtstoffe neben dem zweiten, dem dritten und/oder dem vierten Leuchtstoff sind dabei insbesondere nicht ausgeschlossen. Je höher der Farbwiedergabeindex desto echter oder naturgetreuer ist der wahrgenommene Farbeindruck.

15

Ausführungsbeispiele

Das erste Ausführungsbeispiel (AB1) des erfindungsgemäßen Leuchtstoffs mit der Summenformel $K_3MoOF_7:Mn^{4+}$ wurde mittels einer Festkörpersynthese hergestellt. Dabei wurde zunächst K_3MoOF_7 in einer zugeschweißten Cu-Ampulle bei 300 °C aus den Edukten KHF_2 und MoO_3 im molaren Verhältnis 4 zu 1 synthetisiert. Dabei wurde der Ofen mit der Cu-Ampulle mit einer Aufheizrate von 3 °C/min auf 300 °C erhitzt und 96 h auf dieser Temperatur gehalten, dann wurde mit einer Abkühlrate von 0.1 °C/min auf 250 °C abgekühlt und 24 h auf dieser Temperatur gehalten und im Anschluss daran mit einer Abkühlrate von 0.1 °C/min auf 100 °C abgekühlt, danach wurde der Ofen ausgeschaltet. In einem nächsten Schritt wurde K_3MoOF_7 mit einer Mn-Quelle in einer Kugelmühle umgesetzt um es mit dem Aktivator Mn^{4+} zu dotieren. Es erfolgte eine Kugelmahlung des erhaltenen K_3MoOF_7 mit K_2MnF_6 (molares Verhältnis 1 : 0,04) für 6 x 10 min mit 300 UpM der

Kugelmühle mit 15 min Pause zwischen den Durchgängen. Die eingebrachte Energie durch die Mahlkugeln reicht aus, um eine Substitution von Mo gegen Mn in der Struktur vorzunehmen.

Nach diesem Schritt liegt ein homogen rot leuchtendes

- 5 Material vor. Untersuchungen mittels Röntgenpulvermethoden zeigen, dass der Leuchtstoff in guter Qualität hergestellt werden kann (siehe Figur 4) und die Phasenanteile im Pulver nicht durch den Kugelmahlprozess verändert werden (siehe Figur 5).

10

Tabelle 1 zeigt Daten aus Einkristallröntgenstrukturanalyse von AB1.

Tabelle 1:

Summenformel	$K_3MoOF_7:Mn^{4+}$
Molmasse / $g\ mol^{-1}$	362,22
Temperatur / K	193(2)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\ -1$ (Nr. 2)
a / Å	6,7602(4)
b / Å	8,1443(5)
c / Å	8,3106(5)
α / °	115,242(2)
β / °	90,582(2)
γ / °	92,732(2)
Volumen / Å ³	413,16(4)
Z	2
ρ_{calc} / $g\ cm^{-3}$	2,912
μ / mm^{-1}	3,167
$F(000)$	340
Kristallgröße / mm ³	$0,045 \times 0,025 \times 0,015$
Strahlung	Mo- K_α ($\lambda = 0,71073$ Å)
2θ Winkelbereich / °	5,422 bis 54,998

<i>hkl</i> Bereich	$-8 \leq h \leq 8, -10 \leq k \leq 10, -10 \leq l \leq 10$
Gemessene Reflexe	9825
Unabhängige Reflexe	1893 [$R_{\text{int}} = 0,0436, R_{\sigma} = 0,0325$]
restraints/Parameter	0/109
Goodness-of-fit bzgl. F^2	1,154
R-Werte ($I \geq 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0,0336, wR_2 = 0,0797$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0423, wR_2 = 0,0802$
Restelektronendichte (max / min)/ e Å ⁻³	1,273/ -1,006

Tabelle 2 zeigt Lageparameter, isotrope Auslenkungsparameter und Lagenbesetzung in K₃MoOF₇Mn⁴⁺ (AB1).

5 Tabelle 2:

Atom	x	y	z	U _{iso}	Besetzung
Mo1	0.74983(6)	0.66747(6)	0.83581(5)	0.01404(12)	1
K1	0.70976(15)	0.62877(13)	0.34024(14)	0.0181(2)	1
K2	0.78846(14)	0.16025(13)	0.34678(13)	0.0168(2)	1
K3	0.23318(15)	0.83983(14)	0.12107(13)	0.0186(2)	1
F1	1.0306(4)	0.6289(4)	0.7996(4)	0.0210(6)	1
F2	0.6906(4)	0.4693(4)	0.6054(4)	0.0261(7)	1
F3	0.4797(4)	0.7255(4)	0.8361(4)	0.0249(6)	1
F4	0.8147(5)	0.8905(4)	1.0234(4)	0.0324(7)	1
F5	0.7995(4)	0.8057(4)	0.6841(3)	0.0182(6)	1
O1	0.7213(5)	0.5402(5)	0.9510(5)	0.0266(8)	1
F6	0.0087(4)	0.8646(4)	0.3817(4)	0.0220(6)	1
F7	0.5229(4)	0.9093(4)	0.3566(4)	0.0250(6)	1

Tabelle 3 zeigt anisotrope Auslenkungsparameter in K₃MoOF₇Mn⁴⁺ (AB1).

Tabelle 3:

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Mo1	0.01225(19)	0.0177(2)	0.0180(2)	0.01297(17)	0.00232(14)	0.00178(14)
K1	0.0192(5)	0.0136(5)	0.0200(5)	0.0057(4)	0.0001(4)	0.0017(4)
K2	0.0197(5)	0.0160(5)	0.0161(5)	0.0083(4)	-0.0003(4)	0.0017(4)
K3	0.0232(5)	0.0181(5)	0.0140(5)	0.0060(4)	0.0025(4)	0.0041(4)
F1	0.0129(12)	0.0238(15)	0.0264(15)	0.0105(12)	0.0021(11)	0.0041(11)
F2	0.0261(15)	0.0181(15)	0.0224(16)	-0.0025(12)	0.0024(12)	0.0015(12)
F3	0.0156(13)	0.0307(16)	0.0270(16)	0.0104(13)	0.0050(11)	0.0074(12)
F4	0.0431(19)	0.0251(17)	0.0211(16)	0.0018(13)	-0.0028(14)	0.0077(14)
F5	0.0242(14)	0.0172(14)	0.0160(14)	0.0099(11)	0.0012(11)	0.0001(11)
O1	0.032(2)	0.033(2)	0.030(2)	0.0271(18)	0.0080(16)	0.0048(16)
F6	0.0222(14)	0.0225(15)	0.0220(15)	0.0104(13)	0.0037(11)	-0.0014(12)
F7	0.0221(14)	0.0246(15)	0.0295(17)	0.0123(13)	-0.0008(12)	0.0052(12)

Tabelle 4 zeigt einen Vergleich der optischen Daten von $K_3MoOF_7:Mn^{4+}$ und $K_2SiF_6:Mn^{4+}$.

5

Tabelle 4:

	λ_{dom}^* / nm	λ_{max} / nm	x_{CIE}	y_{CIE}	LER / lm W_{opt}^{-1}
$K_3MoOF_7:Mn^{4+}$	619	627	0.690(1)	0.310(1)	218
$K_2SiF_6:Mn^{4+}$	621	631	0.693(1)	0.307(1)	204

* Dominanzwellenlänge

Die Dominanzwellenlänge ist eine Möglichkeit, nichtspektrale (polychromatische) Lichtmischungen durch spektrales (monochromatisches) Licht, welches eine ähnliche Farbtonwahrnehmung erzeugt, zu beschreiben. Im CIE-Farbraum kann die Linie, die einen Punkt für eine bestimmte Farbe und den Punkt $x_{CIE} = 0.333$, $y_{CIE} = 0.333$ verbindet, so extrapoliert werden, dass sie den Umriss des Raums in zwei Punkten trifft. Der Schnittpunkt, der näher an der besagten Farbe liegt, repräsentiert die Dominanzwellenlänge der Farbe als Wellenlänge der reinen spektralen Farbe an diesem

Schnittpunkt. Die Dominanzwellenlänge ist also die Wellenlänge, die von dem menschlichen Auge wahrgenommen wird.

Da die elektronischen Übergänge für Mn^{4+} ($d - d$ Übergänge) in inneren, abgeschirmten Elektronenschalen stattfinden, ist die Lage der Emissionsbande nicht wie bei Eu^{2+} -basierten Leuchtstoffen stark von der Umgebung des Aktivators in der Kristallstruktur abhängig. So resultiert immer eine (tief)rote Emission wenn Mn^{4+} sechsfach (in Form eines Oktaeders) von O/F-Atomen in der Struktur umgeben ist. Leichte Variationen der Emission lassen sich jedoch beispielweise durch die Ordnungszahl der Gegenionen in der Struktur sowie durch die absolute Symmetrie der Mn-Oktaeder erreichen. Da die Augenempfindlichkeitskurve im Bereich der hier vorliegenden Emissionsmaxima ($\lambda_{\text{max}} \sim 630 \text{ nm}$) von $\text{K}_3\text{MoOF}_7:\text{Mn}^{4+}$ und $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ eine große (negative) Steigung besitzt, resultieren selbst kleine Verschiebung der Emissionsbande (CIE Farbkoordinaten x_{CIE} und y_{CIE}) in deutlich unterschiedlicher spektraler Effizienz (LER) wie in Tabelle 4 gezeigt. $\text{K}_3\text{MoOF}_7:\text{Mn}^{4+}$ mit 7% erhöhtem LER im Vergleich zu $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ konnte mit einer neuen zweistufigen Synthesemethode dargestellt werden. Der erfindungsgemäße Leuchtstoff zeigt auch eine andere Kristallstruktur als das Referenzmaterial $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$. Der erfindungsgemäße Leuchtstoff AB1 kann, mit Vorteil gegenüber $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$, für Lösungen im Bereich weiße Konversions-LEDs mit besonders hohem Farbwiedergabeindex speziell in Kombination mit hohem R9 Wert beispielweise in der Allgemeinbeleuchtung oder in Hintergrundbeleuchtungsanordnungen, die zur Darstellung großer Farbräume geeignet sind, zum Beispiel in Displays eingesetzt werden.

Das zweite Ausführungsbeispiel (AB2) des erfindungsgemäßen Leuchtstoffs mit der Summenformel $K_3WOF_7:Mn^{4+}$ wurde mittels einer Festkörpersynthese hergestellt. Dabei wurde zunächst K_3WOF_7 in einer zugeschweißten Cu-Ampulle bei $400^\circ C$ aus den Edukten KHF_2 und WO_3 im molaren Verhältnis 3 zu 1 synthetisiert. Dabei wurde der Ofen mit der Cu-Ampulle mit einer Aufheizrate von $3^\circ C/min$ auf $400^\circ C$ erhitzt und 48 h auf dieser Temperatur gehalten, dann wurde mit einer Abkühlrate von $0.1^\circ C/min$ auf $350^\circ C$ abgekühlt und danach wurde der Ofen ausgeschaltet. In einem nächsten Schritt wurde K_3WOF_7 mit einer Mn-Quelle in einer Kugelmühle umgesetzt um es mit dem Aktivator Mn^{4+} zu dotieren. Es erfolgte eine Kugelmahlung des erhaltenen K_3WOF_7 mit K_2MnF_6 (molares Verhältnis 1 : 0,04) für 6×10 min mit 300 UpM der Kugelmühle mit 15 min Pause zwischen den Durchgängen. Die eingebrachte Energie durch die Mahlkugeln reicht aus, um eine Substitution von W gegen Mn in der Struktur vorzunehmen. Nach diesem Schritt liegt ein homogen rot leuchtendes Material vor. Untersuchungen mittels Röntgenpulvermethoden zeigen, dass der Leuchtstoff in guter Qualität hergestellt werden kann (siehe Figur 9) und die Phasenanteile im Pulver nicht durch den Kugelmahlprozess verändert werden (siehe Figur 10).

Tabelle 5 zeigt Daten aus Einkristallröntgenstrukturanalyse von AB2.

25

30

Tabelle 5:

Summenformel	$K_3WOF_7:Mn^{4+}$
Molmasse / g mol ⁻¹	450,15
Temperatur / K	186(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
a / Å	8,8415(4)
b / Å	13,7986(6)
c / Å	6,7970(3)
β / °	93,0410(10)
Volumen / Å ³	828,07(6)
Z	4
ρ_{calc} / g cm ⁻³	3,611
μ / mm ⁻¹	15,527
$F(000)$	808
Kristallgröße / mm ³	0,04 × 0,03 × 0,015
Strahlung	Mo-K α (λ = 0,71073 Å)
2 θ Winkelbereich / °	4,614 bis 69,982
hkl Bereich	$-14 \leq h \leq 14, -22 \leq k \leq 22,$ $-10 \leq l \leq 10$
Gemessene Reflexe	63868
Unabhängige Reflexe	3643 [R_{int} = 0,0490, R_σ = 0,0290]
restraints/Parameter	0/109
Goodness-of-fit bzgl. F^2	1,105
R-Werte ($I \geq 2\sigma(I)$)	R_1 = 0,0253, wR_2 = 0,0495
R-Werte (alle Daten)	R_1 = 0,0334, wR_2 = 0,0515
Restelektronendichte (max / min) / e Å ⁻³	3.603/ -3,178

Tabelle 6 zeigt Lageparameter, isotrope Auslenkungsparameter und Lagenbesetzung in $K_3WOF_7:Mn^{4+}$ (AB2).

Tabelle 6:

Atom	x	y	z	U _{iso}	Besetzung
W1	0.74918 (2)	0.57684 (2)	0.25859 (2)	0.01365 (3)	1
K1	0.52953 (8)	0.64690 (5)	0.77694 (10)	0.01690 (13)	1
K2	– 0.02633 (8)	0.85314 (5)	1.22034 (10)	0.01681 (13)	1
K3	1.24774 (9)	0.59684 (5)	0.21794 (11)	0.01794 (12)	1
F1	0.7535 (4)	0.70569 (18)	0.2558 (4)	0.0309 (6)	0.5
F2	0.7159 (3)	0.5586 (2)	0.5122 (3)	0.0264 (5)	0.5
F3	0.7833 (2)	0.57470 (17)	–0.0292 (3)	0.0200 (4)	1
F4	0.5405 (2)	0.56814 (19)	0.1737 (3)	0.0242 (5)	1
F5	0.9613 (2)	0.56142 (19)	0.2993 (4)	0.0269 (5)	1
F6	0.7482 (3)	0.43429 (15)	0.2101 (4)	0.0224 (4)	1
F7	0.3780 (3)	0.77159 (18)	0.9789 (3)	0.0248 (5)	1
F8	0.1279 (3)	0.74494 (19)	0.9957 (3)	0.0260 (5)	1
O1	0.7535 (4)	0.70569 (18)	0.2558 (4)	0.0309 (6)	0.5
O2	0.7159 (3)	0.5586 (2)	0.5122 (3)	0.0264 (5)	0.5

Tabelle 7 zeigt anisotrope Auslenkungsparameter in K₃WOF₇Mn⁴⁺ (AB2).

5

10

15

Tabelle 7:

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
W1	0.01517(5)	0.01271(5)	0.01320(5)	– 0.00098(4)	0.00188(3)	– 0.00095(5)
K1	0.0135(3)	0.0192(3)	0.0181(3)	0.0013(2)	0.0020(2)	0.0028(2)
K2	0.0138(3)	0.0172(3)	0.0196(3)	–0.0005(2)	0.0019(2)	0.0026(2)
K3	0.0136(3)	0.0149(3)	0.0253(3)	–0.0014(2)	0.0010(2)	–0.0004(2)
F1	0.0365(14)	0.0127(10)	0.0448(16)	– 0.0035(11)	0.0141(12)	– 0.0001(12)
F2	0.0255(12)	0.0397(16)	0.0143(10)	0.0029(9)	0.0052(8)	0.0012(11)
F3	0.0228(10)	0.0266(11)	0.0109(8)	0.0008(7)	0.0054(7)	0.0000(9)
F4	0.0090(9)	0.0354(13)	0.0281(11)	0.0018(9)	–0.0010(7)	0.0010(9)
F5	0.0105(9)	0.0334(14)	0.0367(13)	– 0.0006(10)	–0.0001(8)	–0.0007(9)
F6	0.0196(9)	0.0110(9)	0.0368(12)	–0.0019(8)	0.0018(9)	–0.0007(8)
F7	0.0217(11)	0.0290(12)	0.0236(10)	–0.0088(9)	0.0009(8)	0.0012(9)
F8	0.0200(11)	0.0301(12)	0.0279(11)	–0.0101(9)	0.0021(8)	0.0012(9)
O1	0.0365(14)	0.0127(10)	0.0448(16)	– 0.0035(11)	0.0141(12)	– 0.0001(12)
O2	0.0255(12)	0.0397(16)	0.0143(10)	0.0029(9)	0.0052(8)	0.0012(11)

Tabelle 8 zeigt einen Vergleich der optischen Daten von $K_3WOF_7:Mn^{4+}$ und $K_2SiF_6:Mn^{4+}$.

5

Tabelle 8:

	$\lambda_{dom} /$ nm	$\lambda_{max} /$ nm	x_{CIE}	y_{CIE}	LER / lm W_{opt}^{-1}
$K_3WOF_7:Mn^{4+}$	619	627	0.689(1)	0.311(1)	225
$K_2SiF_6:Mn^{4+}$	621	631	0.693(1)	0.307(1)	204

Da die elektronischen Übergänge für Mn^{4+} ($d - d$ Übergänge) in inneren, abgeschirmten Elektronenschalen stattfinden, ist die Lage der Emissionsbande nicht wie bei Eu^{2+} -basierten

10

Leuchtstoffen stark von der Umgebung des Aktivators in der Kristallstruktur abhängig. So resultiert immer eine (tief)rote Emission wenn Mn^{4+} sechsfach (in Form eines Oktaeders) von O/F-Atomen in der Struktur umgeben ist.

5 Leichte Variationen der Emission lassen sich jedoch beispielweise durch die Ordnungszahl der Gegenionen in der Struktur sowie durch die absolute Symmetrie der Mn-Oktaeder erreichen. Da die Augenempfindlichkeitskurve im Bereich der hier vorliegenden Emissionsmaxima ($\lambda_{\text{max}} \sim 630 \text{ nm}$) von

10 $\text{K}_3\text{WOF}_7:\text{Mn}^{4+}$ und $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ eine große (negative) Steigung besitzt, resultieren selbst kleine Verschiebung der Emissionsbande (CIE Farbkoordinaten x_{CIE} und y_{CIE}) in deutlich unterschiedlicher spektraler Effizienz (LER) wie in Tabelle 8 gezeigt. $\text{K}_3\text{WOF}_7:\text{Mn}^{4+}$ mit 10% erhöhtem LER im Vergleich zu

15 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ konnte mit einer neuen zweistufigen Synthesemethode dargestellt werden. Der erfindungsgemäße Leuchtstoff zeigt auch eine andere Kristallstruktur als das Referenzmaterial $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$. Der erfindungsgemäße Leuchtstoff AB2 kann, mit Vorteil gegenüber $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$, für Lösungen im

20 Bereich weiße Konversions-LEDs mit besonders hohem Farbwiedergabeindex speziell in Kombination mit hohem R9 Wert beispielweise in der Allgemeinbeleuchtung oder in Hintergrundbeleuchtungsvorrichtungen, die zur Darstellung großer Farbräume geeignet sind, zum Beispiel in Displays

25 eingesetzt werden.

Das dritte Ausführungsbeispiel (AB3) des erfindungsgemäßen Leuchtstoffs mit der Summenformel $\text{K}_2\text{NaNbO}_2\text{F}_4:\text{Mn}^{4+}$ wurde mittels einer Festkörpersynthese hergestellt. Dabei wurde

30 zunächst $\text{K}_2\text{NaNbO}_2\text{F}_4$ in einer zugeschweißten Cu-Ampulle bei 300°C aus den Edukten KHF_2 , NaHF_2 und Nb_2O_5 im molaren Verhältnis 3 zu 3 zu 2 synthetisiert. Dabei wurde der Ofen mit der Cu-Ampulle mit einer Aufheizrate von $3^\circ\text{C}/\text{min}$ auf

- 300 °C erhitzt und 1h auf dieser Temperatur gehalten, dann wurde mit einer Abkühlrate von 0.1 °C/min auf 100 °C abgekühlt und danach wurde der Ofen ausgeschaltet. Die hierbei entstandenen $K_2NaNbO_2F_4$ Kristalle eignen sich auch zur
- 5 Phasenanalyse mittels Pulverröntgenbeugung (siehe Figur 15). In einem nächsten Schritt wurde $K_2NaNbO_2F_4$ mit einer Mn-Quelle in einer Kugelmühle umgesetzt um es mit dem Aktivator Mn^{4+} zu dotieren. Es erfolgte eine Kugelmahlung des erhaltenen $K_2NaNbO_2F_4$ mit Cs_2MnF_6 (molares Verhältnis 1 : 0,04) für 6 x
- 10 10 min mit 300 UpM der Kugelmühle mit 15 min Pause zwischen den Durchgängen. Die eingebrachte Energie durch die Mahlkugeln reicht aus, um eine Substitution von Nb gegen Mn in der Struktur vorzunehmen. Nach diesem Schritt liegt ein homogen rot leuchtendes Material vor. Untersuchungen mittels
- 15 Röntgenpulvermethoden zeigen, dass der Leuchtstoff in guter Qualität hergestellt werden kann (siehe Figur 15) und die Phasenanteile im Pulver nicht durch den Kugelmahlprozess verändert werden (siehe Figur 16).
- 20 Tabelle 9 zeigt Daten aus Rietveldanalyse von AB3.

Tabelle 9:

Summenformel	$K_2NaNbO_2F_4:Mn^{4+}$
Molmasse / g mol ⁻¹	302,10
Temperatur / K	296
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	<i>Fm-3m</i> (Nr. 225)
<i>a</i> / Å	8,504(4)
Volumen / Å ³	615,0(8)
<i>Z</i>	4
ρ_{calc} / g cm ⁻³	3,263(4)
μ / cm ⁻¹	36,963(5)
Strahlung	Mo- $K_{\alpha 1}$ (λ = 0,7093 Å)

2 θ Winkelbereich / °	2,00 bis 41,89
Peak-Typ	PV-TCHZ
Datenpunkte	2660
Hintergrundfunktion	Chebyshev Polynom (12 Parameter)
Anzahl unabhängiger Parameter	26
Güte der Anpassung	3,31
R-Werte	$R_p = 0,0836$ $R_{wp} = 0,1267$ $R_{exp} = 0,0383$

Tabelle 10 zeigt Lageparameter, isotrope Auslenkungsparameter und Lagenbesetzung in $K_2NaNbO_2F_4:Mn^{4+}$.

5 Tabelle 10:

Atom	x	y	z	B _{eq}	Besetzung
Nb1	1	0,5	1	1,879	1
K1	0,75	0,75	0,75	2,171	1
Na1	1	0,5	0,5	1,161	1
O1	1	0,5	0,78431(46)	2,929	0,33
F1	1	0,5	0,78431(46)	2,929	0,67

Tabelle 11 zeigt einen Vergleich der optischen Daten von $K_2NaNbO_2F_4:Mn^{4+}$ und $K_2SiF_6:Mn^{4+}$.

10 Tabelle 11:

	λ_{dom} / nm	λ_{max} / nm	x_{CIE}	y_{CIE}	LER / lm W_{opt}^{-1}
$K_2NaNbO_2F_4:Mn^{4+}$ (Pulver)	624	632	0.699(1)	0.300(1)	197
$K_2NaNbO_2F_4:Mn^{4+}$ (Einzelkorn)	622	633	0.695(1)	0.305(1)	200
$K_2SiF_6:Mn^{4+}$	621	631	0.693(1)	0.307(1)	204

Entgegen der Erwartung zeigt der erfindungsgemäße Leuchtstoff $\text{K}_2\text{NaNbO}_2\text{F}_4:\text{Mn}^{4+}$ eine ähnliche Emission wie das Referenzmaterial $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$, obwohl Sauerstoffatome in der ersten Koordinationssphäre des Aktivators Mn^{4+} vorliegen.

- 5 Übersichtsartikel in der Literatur zeigen eindeutig, dass Oxide immer langwelliger emittieren als die entsprechenden Fluoride [A review on Mn^{4+} activators in solids for warm white light-emitting diodes, RSC Advances 2016, Chen et al.; Research progress and application prospects of transition
- 10 metal Mn^{4+} -activated luminescent materials, Journal of Materials Chemistry C 2016, Zhou et al.) Der erfindungsgemäße Leuchtstoff AB3 kann, mit Vorteil gegenüber $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$, für Lösungen im Bereich weiße Konversions-LEDs mit besonders hohem Farbwiedergabeindex speziell in Kombination mit hohem
- 15 R9 Wert beispielweise in der Allgemeinbeleuchtung oder in Hintergrundbeleuchtungsvorrichtungen, die zur Darstellung großer Farbräume geeignet sind, zum Beispiel in Displays eingesetzt werden. Bei der Synthese von $\text{K}_2\text{NaNbO}_2\text{F}_4:\text{Mn}^{4+}$ wird im Gegensatz zu der Synthese von $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ kein HF
- 20 eingesetzt, was die notwendigen Sicherheitsvorkehrungen bei der Herstellung drastisch reduziert und damit gleichzeitig die Kosten für die Synthese deutlich gesenkt werden können.

- Weitere vorteilhafte Ausführungsformen und Weiterbildungen
- 25 der Erfindung ergeben sich aus den im Folgenden in Verbindung mit den Figuren beschriebenen Ausführungsbeispielen.

- Figur 1A zeigt eine Elementarzelle mit angrenzenden Polyedern des ersten Ausführungsbeispiels
- 30 $\text{K}_3\text{MoOF}_7:\text{Mn}^{4+}$ (AB1) des erfindungsgemäßen Leuchtstoffs (Raumgruppe Nr. 2; P -1).

- Figur 1B zeigt eine Elementarzelle von kubischem $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ (Raumgruppe Nr. 225; Fm-3m).
- Figur 2 zeigt ein Emissionsspektrum von AB1 (Pulverprobe) bei Anregung mit blauer Primärstrahlung ($\lambda_{\text{exc}} = 460 \text{ nm}$).
- Figur 3 zeigt das Anregungsspektrum von AB1 bezogen auf das Emissionsmaximum bei 627 nm.
- Figur 4 zeigt eine Rietveldverfeinerung einer Pulverprobe von $\text{K}_3\text{MoOF}_7:\text{Mn}^{4+}$ (AB1).
- Figur 5 zeigt einen PXRD-Vergleich (Mo- $\text{K}\alpha_1$ Strahlung) von K_3MoOF_7 und $\text{K}_3\text{MoOF}_7:\text{Mn}^{4+}$ (AB1).
- Figur 6 zeigt eine Elementarzelle des zweiten Ausführungsbeispiels $\text{K}_3\text{WOF}_7:\text{Mn}^{4+}$ (AB2) des erfindungsgemäßen Leuchtstoffs (Raumgruppe Nr. 14; $P2_1/c$).
- Figur 7 zeigt ein Emissionsspektrum von AB2 (Pulverprobe) bei Anregung mit blauer Primärstrahlung ($\lambda_{\text{exc}} = 460 \text{ nm}$).
- Figur 8 zeigt das Anregungsspektrum von AB2 bezogen auf das Emissionsmaximum bei 627 nm.
- Figur 9 zeigt einen Vergleich von Pulverröntgenbeugungs-Diffraktogrammen (PXRD) (Mo- $\text{K}\alpha_1$ Strahlung) von $\text{K}_3\text{WOF}_7:\text{Mn}^{4+}$ aus Experiment und Simulation.

- Figur 10 zeigt einen PXRD-Vergleich (Mo-K α_1 Strahlung) von K₃MoOF₇ und K₃MoOF₇:Mn⁴⁺.
- Figur 11 zeigt das thermische Verhalten verschiedener Leuchtstoffe im Vergleich.
- Figur 12 zeigt eine Elementarzelle des dritten Ausführungsbeispiels K₂NaNbO₂F₄:Mn⁴⁺ (AB3) des erfindungsgemäßen Leuchtstoffs (Raumgruppe Nr. 225; *Fm-3m*).
- Figur 13 zeigt ein Emissionsspektrum von AB3 (Pulverprobe und Einzelkorn) bei Anregung mit blauer Primärstrahlung.
- Figur 14 zeigt das Anregungsspektrum von AB3 bezogen auf das Emissionsmaximum bei 632 nm.
- Figur 15 zeigt einen Vergleich von Pulverröntgenbeugungs-Diffraktogrammen (PXRD) (Mo-K α_1 Strahlung) von K₂NaNbO₂F₄:Mn⁴⁺ aus Experiment und Simulation.
- Figur 16 zeigt einen PXRD-Vergleich (Mo-K α_1 Strahlung) von K₂NaNbO₂F₄ und K₂NaNbO₂F₄:Mn⁴⁺.

Figur 1A zeigt eine Elementarzelle mit angrenzenden Polyedern von K₃MoOF₇:Mn⁴⁺ entlang [-100]. K₃MoOF₇:Mn⁴⁺ kristallisiert im Vergleich zu K₂SiF₆:Mn⁴⁺ überraschenderweise in einem neuen, unbekannten Strukturtyp in der Raumgruppe *P* -1 (Nr. 2), die Elementarzelle zeigt eine triklin Metrik mit Gitterparametern $a = 6,7602(4)$, $b = 8,1443(5)$, $c = 8,3106(5)$ Å und $\alpha = 115,242(2)$, $\beta = 90,582(2)$, $\gamma =$

92,732(2) ° (Volumen = 413,16(4) Å³). Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 1-3 zusammengefasst. Mo ist teilweise gegen Mn⁴⁺ ersetzt (nicht gezeigt).

5

Figur 1B zeigt die Elementarzelle der Kristallstruktur von K₂SiF₆:Mn⁴⁺, das in der kubischen Raumgruppe Fm-3m kristallisiert. Die K-Atome sind als unausgefüllte Ellipsoide, die F-Atome als ausgefüllte Kreise und SiF₆-
10 Oktaeder mit Si im Zentrum und F an den Ecken schraffiert dargestellt. Teilweise ist Si gegen Mn substituiert (nicht gezeigt). K₂SiF₆:Mn⁴⁺ kristallisiert im K₂PtCl₆-Typ in der Raumgruppe Fm-3m (Nr. 225). Die Elementarzelle zeigt eine kubische Metrik mit einem Gitterparameter $a = 8,134(1)$ Å.

15

Ein Vergleich der Figuren 1A und 1B zeigt, dass sich beide Strukturen nennenswert voneinander unterscheiden. In kubischem K₂SiF₆:Mn⁴⁺ liegen ausschließlich aus F Anionen aufgebauten SiF₆ Oktaeder, in K₃MoOF₇:Mn⁴⁺ aus O und F Anionen
20 aufgebaute MoOF₅ Oktaeder vor. Durch die Ausordnung der O/F Atome wird das Mo Atom jeweils in Richtung des O Atoms aus der Mitte des Oktaeders ausgelenkt (höhere Kovalenz der Mo-O Bindung als der Mo-F Bindung, in der Figur nicht dargestellt). Lage und Orientierung der jeweiligen Oktaeder
25 in Bezug auf die Elementarzelle unterscheiden sich bei beiden Strukturen ebenfalls deutlich voneinander.

Figur 2 zeigt ein Emissionsspektrum einer Pulverprobe von AB1 bei Anregung mit blauer Primärstrahlung ($\lambda_{\text{exc}} = 460$ nm). Auf
30 der x- Achse ist die Wellenlänge in Nanometer und auf der y- Achse die relative Intensität in Prozent dargestellt. Das Emissionsmaximum liegt bei 627 nm.

Figur 3 zeigt das Anregungsspektrum von AB1 bezogen auf das Emissionsmaximum bei 627 nm. Auf der x- Achse ist die Wellenlänge in Nanometern und auf der y-Achse die relative spektrale Absorption in Prozent dargestellt.

5

Figur 4 zeigt eine Rietveldverfeinerung einer Pulverprobe von $\text{K}_3\text{MoOF}_7:\text{Mn}^{4+}$. Die gemessene Kurve stellt die dicke ausgefüllte Kurve dar. Die Simulation ist über der Messkurve als helle Linie dargestellt. Zudem sind, neben der Differenzkurve, die Reflexpositionen von $\text{K}_3\text{MoOF}_7:\text{Mn}^{4+}$ und dem in der Leuchtstoffzusammensetzung enthaltenen KHF_2 gezeigt.

Figur 5 zeigt einen PXRD-Vergleich ($\text{Mo-K}_{\alpha 1}$ Strahlung) von undotiertem K_3MoOF_7 vor dem Kugelmahlprozess (Zwischenprodukt bei der Synthese von AB1) mit dem experimentellen PXRD von $\text{K}_3\text{MoOF}_7:\text{Mn}^{4+}$ nach dem Kugelmahlprozess. Es ist eine gute Übereinstimmung erkennbar, so dass diese Untersuchungen mittels Röntgenbeugung zeigen, dass die Struktur von K_3MoOF_7 durch den Kugelmahlprozess auch bei $\text{K}_3\text{MoOF}_7:\text{Mn}^{4+}$ erhalten bleibt.

Figur 6 zeigt eine Elementarzelle von $\text{K}_3\text{WOF}_7:\text{Mn}^{4+}$ entlang $[-100]$. $\text{K}_3\text{WOF}_7:\text{Mn}^{4+}$ kristallisiert im Vergleich zu $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ überraschenderweise in einem neuen, unbekannten Strukturtyp in der Raumgruppe $P 2_1/c$ (Nr. 14). Die Elementarzelle zeigt monokline Metrik mit Gitterparametern $a = 8,8415(4)$, $b = 13,7986(6)$, $c = 6,7970(3)$ Å und $\beta = 93.0410(10)^\circ$ (Volumen = $828.07(6)$ Å³). Die kristallographischen Daten sind in den Tabelle 5 bis 7 zusammengefasst. W ist teilweise gegen Mn^{4+} ersetzt (nicht gezeigt).

Ein Vergleich der Figuren 6 und 1B zeigt, dass sich die Strukturen von $\text{K}_3\text{WOF}_7:\text{Mn}^{4+}$ und $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ nennenswert voneinander unterscheiden. In kubischem $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ liegen

ausschließlich aus F Anionen aufgebauten SiF_6 Oktaeder, in $\text{K}_3\text{WOF}_7\text{:Mn}$ aus O und F Anionen aufgebaute WOF_5 Oktaeder vor. Durch die Ordnung der O/F Atome (jeweils halbe Besetzung von 2 der 6 Oktaederecken mit O und F) wird das W Atom jeweils in
5 Richtung der mischbesetzten O/F Lagen aus der Mitte des Oktaeders ausgelenkt (höhere Kovalenz der W-O Bindung als der W-F Bindung, in der Figur nicht dargestellt). Lage und Orientierung der jeweiligen Oktaeder in Bezug auf die Elementarzelle unterscheiden sich bei beiden Strukturen
10 ebenfalls deutlich voneinander.

Figur 7 zeigt ein Emissionsspektrum einer Pulverprobe von AB2 bei Anregung mit blauer Primärstrahlung ($\lambda_{\text{exc}} = 460 \text{ nm}$). Das Emissionsmaximum liegt bei 627 nm.

15

Figur 8 zeigt das Anregungsspektrum von AB2 bezogen auf das Emissionsmaximum bei 627 nm.

Figur 9 zeigt einen Vergleich von Pulverröntgenbeugungs-
20 Diffraktogrammen (PXRD) ($\text{Mo-K}\alpha_1$ Strahlung). Gezeigt ist das gemessene Röntgenbeugungs-Diffraktogramm des zweiten Ausführungsbeispiels AB2 des erfindungsgemäßen Leuchtstoffs $\text{K}_3\text{WOF}_7\text{:Mn}^{4+}$ im Vergleich zu einer Simulation basierend auf Einkristallröntgenbeugungsdaten. Es ist eine gute
25 Übereinstimmung erkennbar, so dass diese Untersuchungen mittels Röntgenpulvermethoden zeigen, dass der Leuchtstoff $\text{K}_3\text{WOF}_7\text{:Mn}^{4+}$ in guter Qualität hergestellt werden konnte.

Figur 10 zeigt einen PXRD-Vergleich ($\text{Mo-K}\alpha_1$ Strahlung) von
30 undotiertem K_3MoOF_7 vor dem Kugelmahlprozess (Zwischenprodukt in der Synthese von AB2) mit dem experimentellen PXRD von $\text{K}_3\text{WOF}_7\text{:Mn}^{4+}$ nach dem Kugelmahlprozess. Es ist eine gute Übereinstimmung erkennbar, so dass diese Untersuchungen

mittels Röntgenbeugung zeigen, dass die Struktur von K_3WOF_7 durch den Kugelmahlprozess auch bei $\text{K}_3\text{WOF}_7:\text{Mn}^{4+}$ erhalten bleibt.

5 Figur 11 zeigt den Verlauf der integralen Intensität I gegen die Temperatur der Leuchtstoffe $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$, $\text{K}_3\text{WOF}_7:\text{Mn}^{4+}$ und $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{4+}$. Durch die langsame Abklingzeit des Mn^{4+} Atoms, d.h. durch den langsamen Übergang von dem angeregten Zustand in den Grundzustand, der im ms Bereich liegt, sind Lösungen
10 mit solchen Leuchtstoffen im Wesentlichen auf „low-power“ Anwendungen limitiert (wenige blaue Photonen / Zeit und Fläche). Andernfalls setzt eine Sättigung des angeregten Zustandes ein und jedes weitere eingestrahlte blaue Photon löst keinen Konversionsprozess mehr aus, so dass dann die
15 Gesamteffizienz der LED stark sinkt. In solchen Fällen erreichen die LED-Chips, d.h. die Halbleiterschichtenfolgen typischerweise Temperaturen von deutlich unter $100\text{ }^\circ\text{C}$, wonach eine Intensitätsabnahme von nur 13% für $\text{K}_3\text{WOF}_7:\text{Mn}$ bei $75\text{ }^\circ\text{C}$ einen überraschend guten Wert darstellt. $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{4+}$ zeigt,
20 dass das Temperaturverhalten oxidischer Leuchtstoffe deutlicher schlechter ist als das der entsprechenden fluoridischen Leuchtstoffe. Die Daten für $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ sind literaturbekannt [Temperature dependence of photoluminescence spectra and dynamics of the red-emitting $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ phosphor,
25 Journal of Alloys and Compounds 2017, Shao et al.]

Figur 12 zeigt eine Elementarzelle von $\text{K}_2\text{NaNbO}_2\text{F}_4:\text{Mn}^{4+}$ entlang $[-100]$. $\text{K}_2\text{NaNbO}_2\text{F}_4:\text{Mn}^{4+}$ kristallisiert in der Strukturklasse der Perowskite im Elpasolite Strukturtyp (K_2NaAlF_6) wie
30 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ in der Raumgruppe $Fm-3m$ (Nr. 225). Die Elementarzelle zeigt somit auch kubische Metrik mit Gitterparameter $a = 8,4726(4)\text{ \AA}$ (Volumen = $608,21\text{ \AA}^3$). Die

kristallographischen Daten sind in Tabelle 9 und 10 zusammengefasst.

Ein Vergleich der Figuren 12 und 1B zeigt, dass sich die
5 Strukturen von $\text{K}_2\text{NaNbO}_2\text{F}_4\text{:Mn}^{4+}$ und $\text{K}_2\text{SiF}_6\text{:Mn}^{4+}$ voneinander unterscheiden. In kubischem $\text{K}_2\text{SiF}_6\text{:Mn}^{4+}$ liegen ausschließlich aus F Anionen aufgebaute SiF_6 Oktaeder, in $\text{K}_2\text{NaNbO}_2\text{F}_4\text{:Mn}^{4+}$ aus O und F Anionen aufgebaute NbO_2F_4 Oktaeder vor.

10 Figur 13 zeigt ein Emissionsspektrum einer Pulverprobe und eines Einzelkorns von AB3 bei Anregung mit blauer Primärstrahlung ($\lambda_{\text{exc}} = 460 \text{ nm}$ Pulver; $\lambda_{\text{exc}} = 448 \text{ nm}$ Einzelkorn). Das Emissionsmaximum der Pulverprobe liegt bei 632 nm und das des Einzelkorns bei 633 nm.

15 Figur 14 zeigt das Anregungsspektrum von AB3 bezogen auf das Emissionsmaximum bei 632 nm.

Figur 15 zeigt einen Vergleich von Pulverröntgenbeugungs-
20 Diffraktogrammen (PXRD) ($\text{Mo-K}\alpha_1$ Strahlung). Gezeigt ist das gemessene Röntgenbeugungs-Diffraktogramm des dritten Ausführungsbeispiels AB3 des erfindungsgemäßen Leuchtstoffs $\text{K}_2\text{NaNbO}_2\text{F}_4\text{:Mn}^{4+}$ im Vergleich zu einer Simulation basierend auf Röntgenbeugungsdaten. Es ist eine gute Übereinstimmung
25 erkennbar, so dass diese Untersuchungen mittels Röntgenpulvermethoden zeigen, dass der Leuchtstoff $\text{K}_2\text{NaNbO}_2\text{F}_4\text{:Mn}^{4+}$ in guter Qualität hergestellt werden konnte.

Figur 16 zeigt einen PXRD-Vergleich ($\text{Mo-K}\alpha_1$ Strahlung) von
30 undotiertem $\text{K}_2\text{NaNbO}_2\text{F}_4$ vor dem Kugelmahlprozess (Zwischenprodukt in der Synthese von AB3) mit dem experimentellen PXRD von $\text{K}_2\text{NaNbO}_2\text{F}_4\text{:Mn}^{4+}$ nach dem Kugelmahlprozess. Es ist eine gute Übereinstimmung erkennbar,

so dass diese Untersuchungen mittels Röntgenbeugung zeigen, dass der die Struktur von $\text{K}_2\text{NaNbO}_2\text{F}_4$ durch den Kugelmahlprozess auch bei $\text{K}_2\text{NaNbO}_2\text{F}_4:\text{Mn}^{4+}$ erhalten bleibt.

- 5 Die in Verbindung mit den Figuren beschriebenen Ausführungsbeispiele und deren Merkmale können gemäß weiterer Ausführungsbeispiele auch miteinander kombiniert werden, auch wenn solche Kombinationen nicht explizit in den Figuren gezeigt sind. Weiterhin können die in Verbindung mit den
- 10 Figuren beschriebenen Ausführungsbeispiele zusätzliche oder alternative Merkmale gemäß der Beschreibung im allgemeinen Teil aufweisen.

Bezugszeichenliste

	A	spektrale Absorption
	AB	Ausführungsbeispiel
5	LED	lichtemittierende Diode
	CRI	Farbwiedergabeindex
	LER	spektrale Effizienz
	CCT	korrelierter Farbtemperatur
	FWHM	spektrale Breite der Emission, Halbwertsbreite
10	ppm	Parts per Million
	VB	Vergleichsbeispiel
	I	Intensität
	Mol%	Molprozent
	nm	Nanometer
15	°C	Grad Celsius
	λ_{exc}	Anregungswellenlänge
	λ_{peak}	Peakwellenlänge
	λ_{max}	Emissionsmaximum,
	λ_{dom}	Dominanzwellenlänge

20

Patentansprüche

1. Leuchtstoff mit der Summenformel $A_3M^*_cO_xF_y:Mn^{4+}$, wobei
 - A = Li, Na, Rb, K und/oder Cs,
 - 5 - $M^* = Cr, Mo$ und/oder W,
 - $3 + 6c = 2x + y$
 - $0 < x, 0 < y$ und
 - $0 < c$.
- 10 2. Leuchtstoff nach Anspruch 1 mit der Summenformel $A_3M^*O_xF_{9-2x}:Mn^{4+}$, wobei
 - A = Li, Na, Rb, K und/oder Cs,
 - $M^* = Cr, Mo$ und/oder W,
 - und
 - 15 - $0 < x < 4,5$.
3. Leuchtstoff nach Anspruch 2, wobei
 - $x = 1, x = 2, x = 3$ oder $x = 4$.
- 20 4. Leuchtstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche mit der Summenformel $(K_{1-z}A^*_z)_3M^*O_xF_{9-2x}:Mn^{4+}$, wobei
 - $A^* = Li, Na, Rb$ und/oder Cs,
 - $M^* = Cr, Mo$ und/oder W,
 - $0 \leq z \leq 1$ und
 - 25 - $x = 1, x = 2, x = 3$ oder $x = 4$.
5. Leuchtstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche mit der Summenformel $K_3M^*O_xF_{9-2x}:Mn^{4+}$, wobei
 - $M^* = Cr, Mo$ und/oder W und
 - 30 - $x = 1, x = 2, x = 3$ oder $x = 4$.
6. Leuchtstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche mit der Summenformel $K_3M^*OF_7:Mn^{4+}$, wobei

- $M^* = \text{Cr, Mo und/oder W.}$

7. Leuchtstoff mit der Summenformel $A_3M_bO_xF_y:Mn^{4+}$, wobei

- $A = \text{Li, Na, Rb, K und/oder Cs,}$

5 - $M = \text{V und/oder Nb,}$

- $3 + 5b = 2x + y$

- $1 < x, 0 < y$ und

- $0 < b.$

10 8. Leuchtstoff nach Anspruch 7 mit der Summenformel

$A_3MO_xF_{8-2x}:Mn^{4+}$, wobei

- $A = \text{Li, Na, Rb, K und/oder Cs,}$

- $M = \text{V und/oder Nb,}$

und

15 - $1 < x < 4.$

9. Leuchtstoff nach Anspruch 8, wobei

$x = 2$ oder $x = 3.$

20 10. Leuchtstoff nach Anspruch 9 mit der Summenformel

$(K_{1-z}A^*_z)_3MO_xF_{8-2x}:Mn^{4+}$, wobei

- $A^* = \text{Li, Rb, Na und/oder Cs,}$

- $M = \text{V und/oder Nb,}$

- $0 \leq z \leq 1$ und

25 - $x = 2$ oder $x = 3.$

11. Leuchtstoff nach Anspruch 10 mit der Summenformel

$(K_{1-z}Na_z)_3MO_xF_{8-2x}:Mn^{4+}$, wobei

- $M = \text{V und/oder Nb,}$

30 - $0 < z \leq 2/3$ und

- $x = 2$ oder $x = 3.$

12. Leuchtstoff nach Anspruch 11 mit der Summenformel

$(K_{1-z}Na_z)_3MO_2F_4:Mn^{4+}$, wobei

- M = V und/oder Nb und
- $0 < z \leq 2/3$.

- 5 13. Konversions-LED umfassend einen Leuchtstoff gemäß
zumindest einem der Ansprüche 1 bis 12.

14. Konversions-LED nach Anspruch 13 aufweisend
- eine Halbleiterschichtenfolge, die zur Emission von
- 10 elektromagnetischer Primärstrahlung eingerichtet ist und
- ein Konversionselement, das den Leuchtstoff umfasst und
zumindest teilweise die elektromagnetische Primärstrahlung in
elektromagnetische Sekundärstrahlung konvertiert.

1/9

FIG. 1A

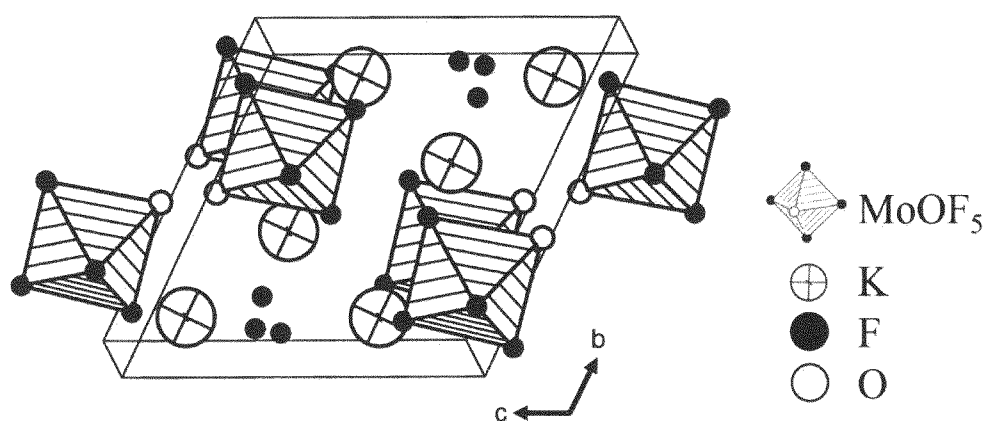
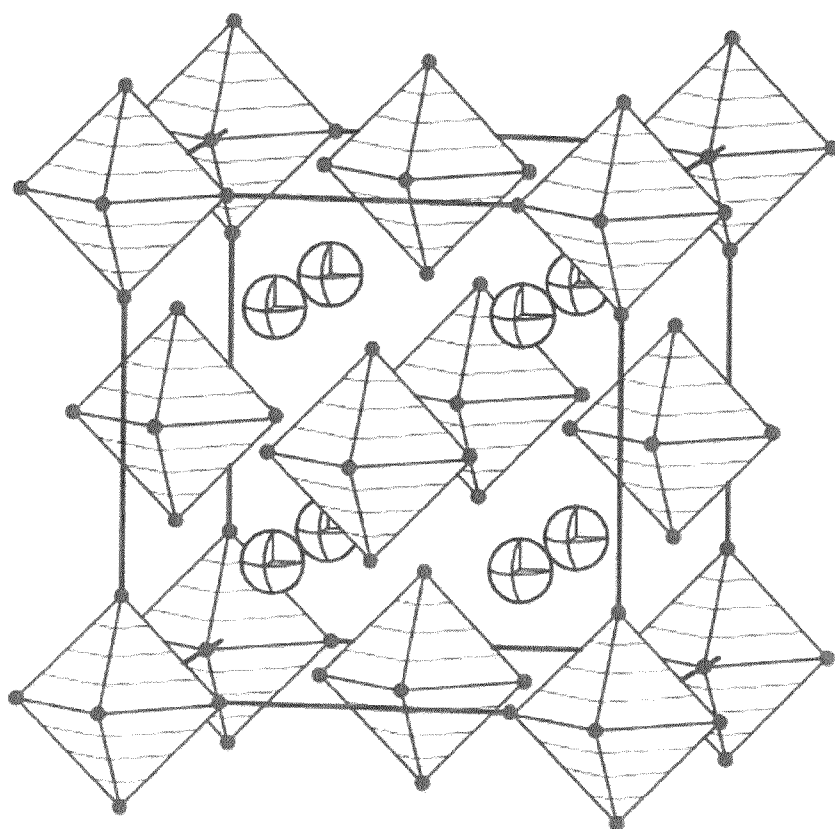


FIG. 1B



2/9

FIG. 2

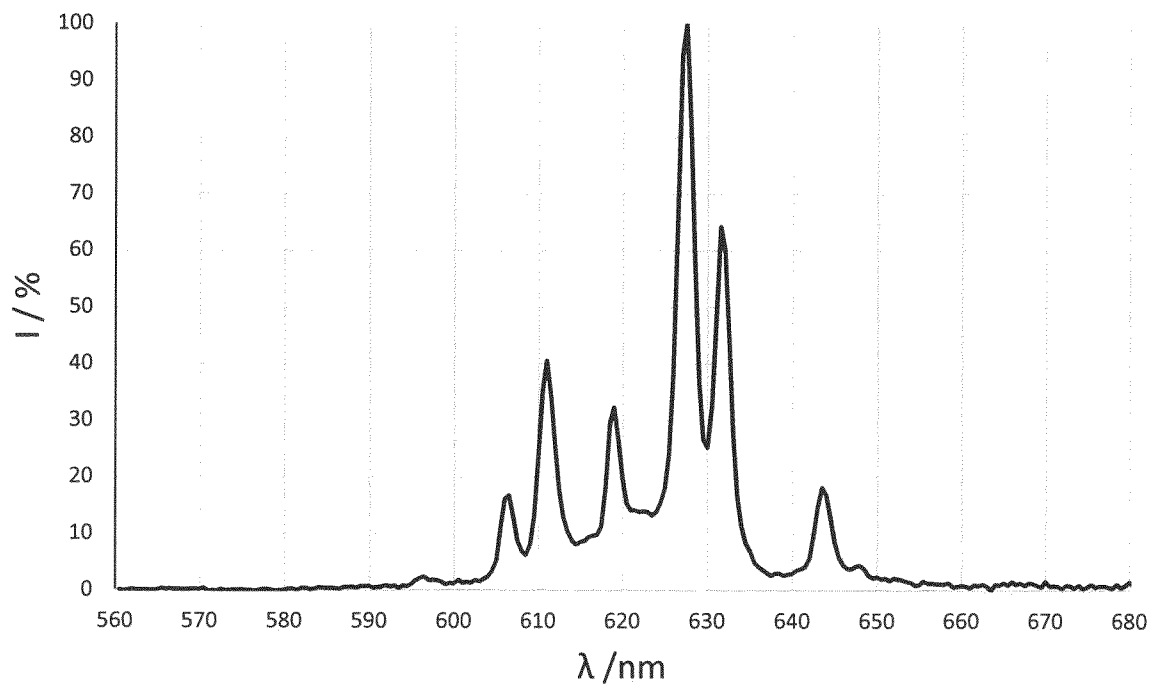
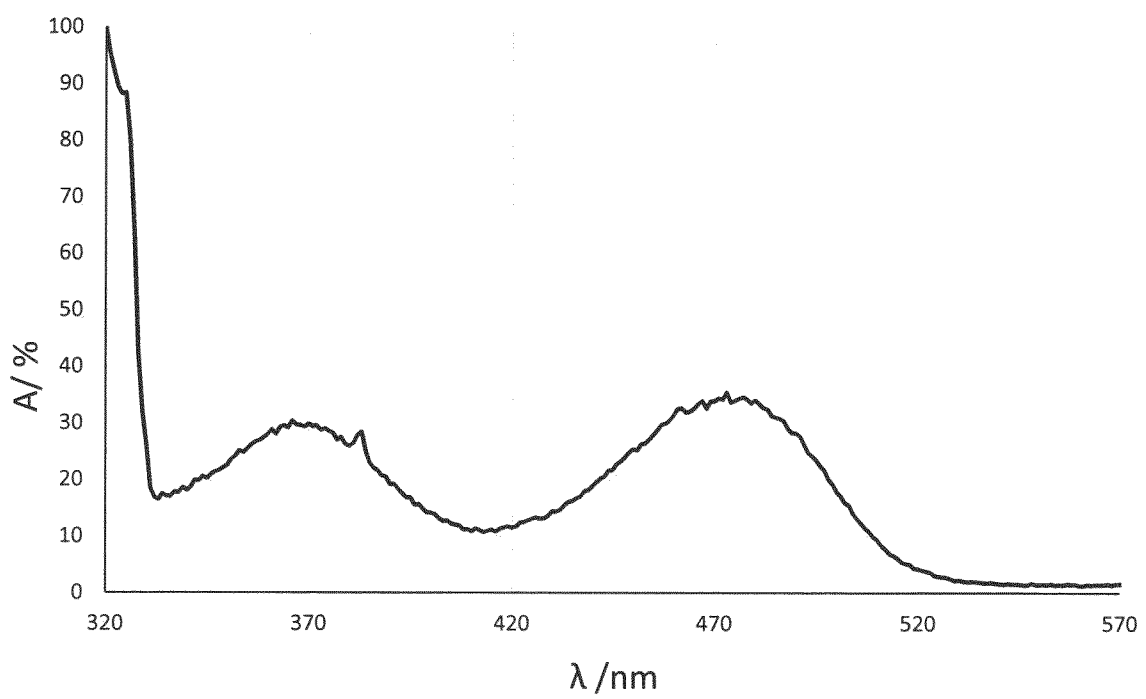


FIG. 3



3/9

FIG. 4

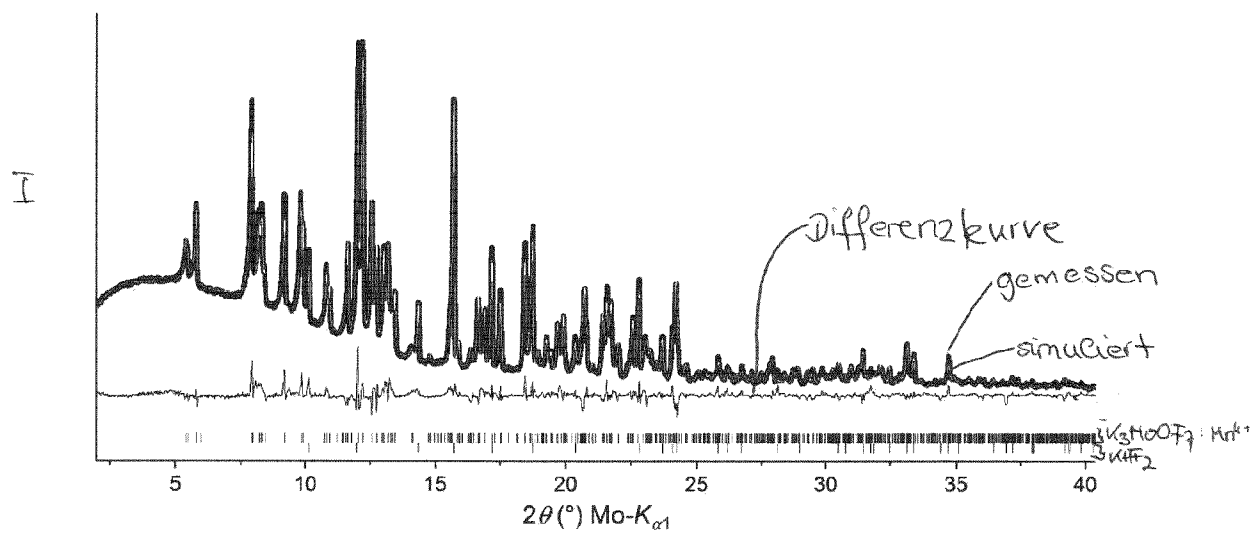
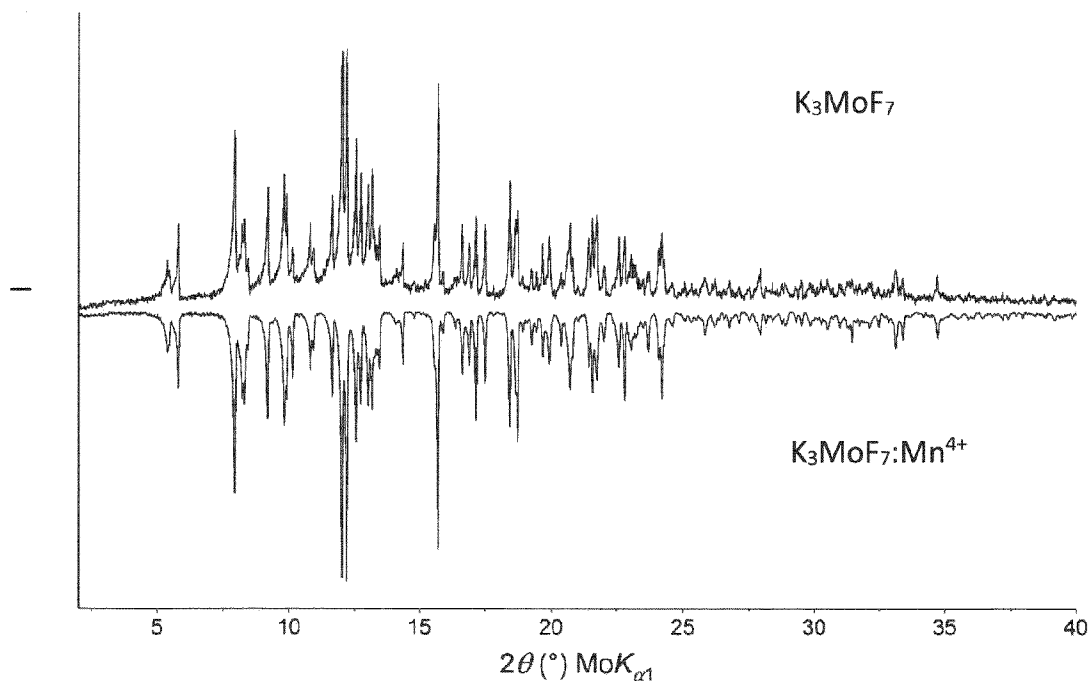


FIG. 5



4/9

FIG. 6

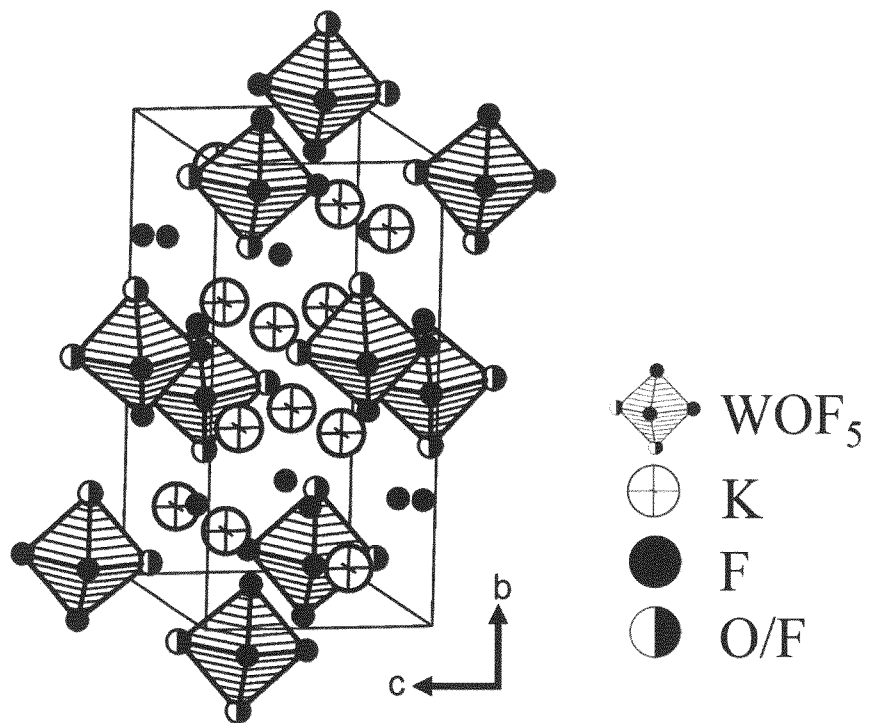
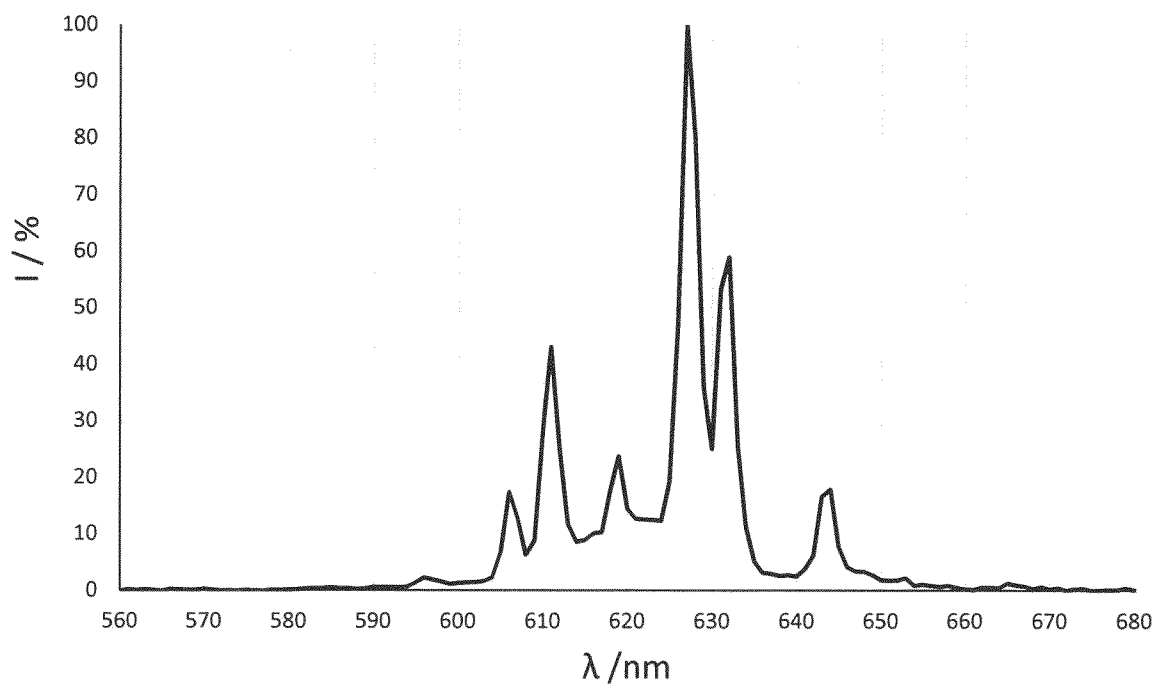


FIG. 7



5/9

FIG. 8

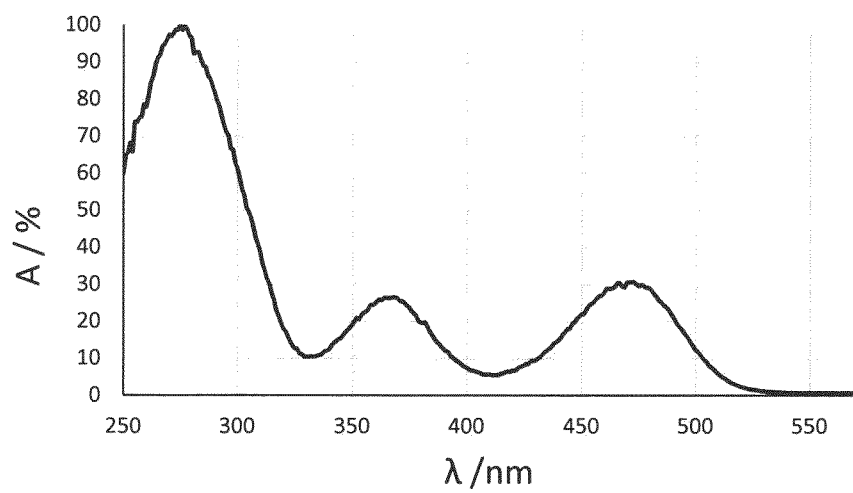
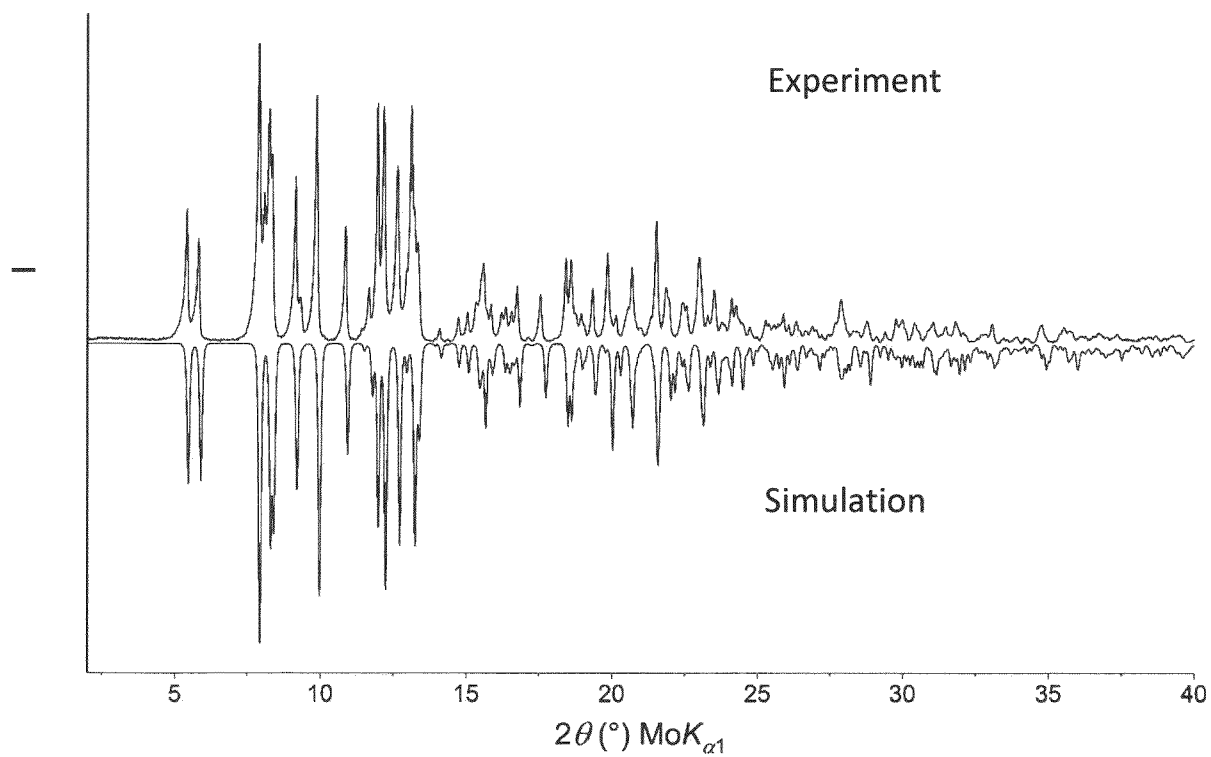


FIG. 9



6/9

FIG. 10

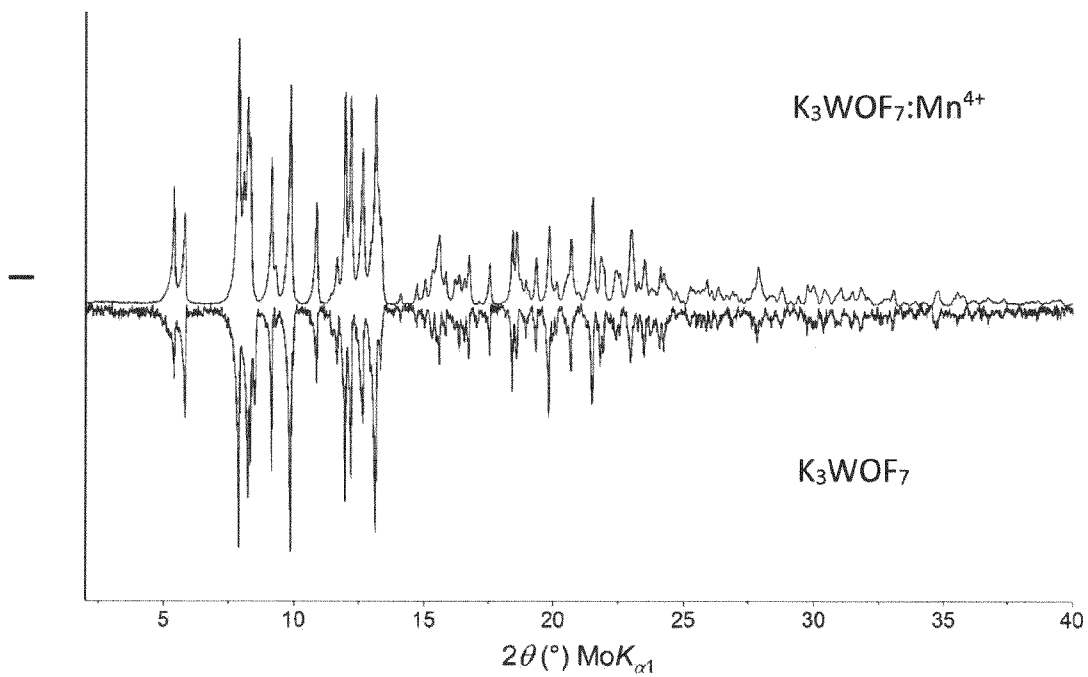


FIG. 11

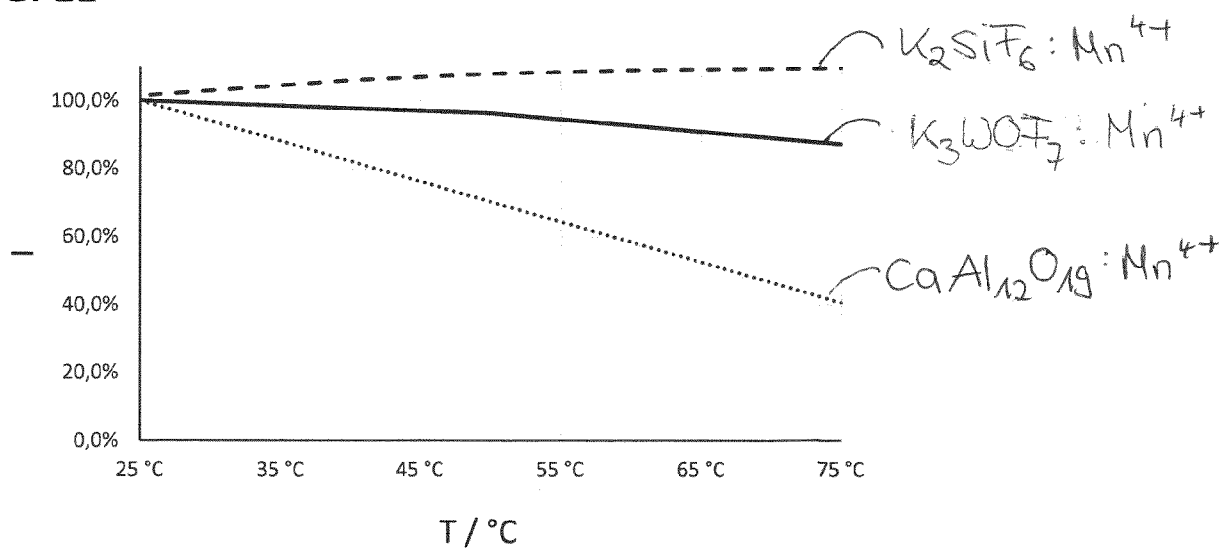


FIG. 12

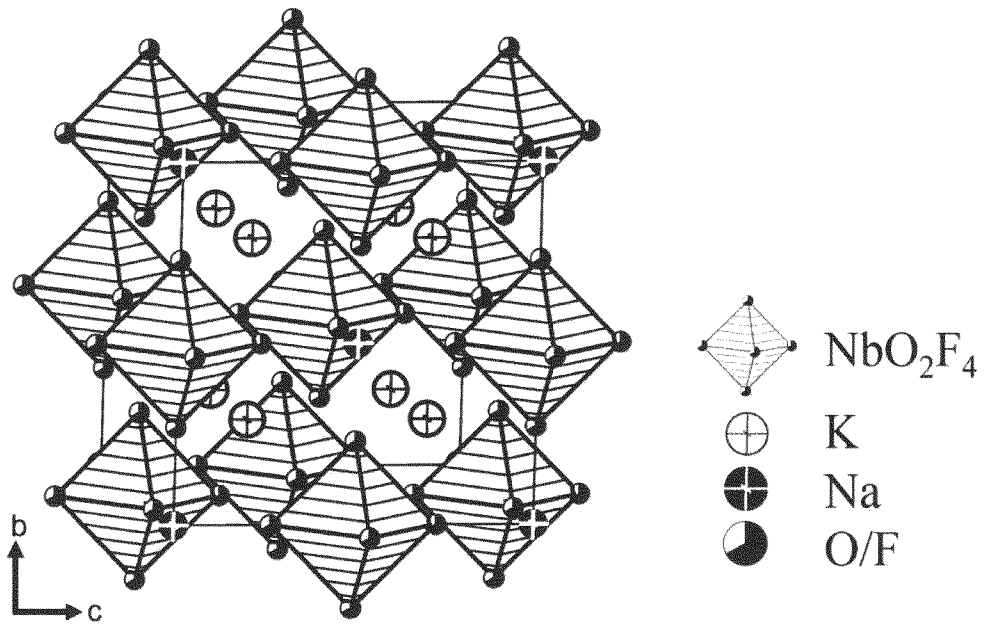
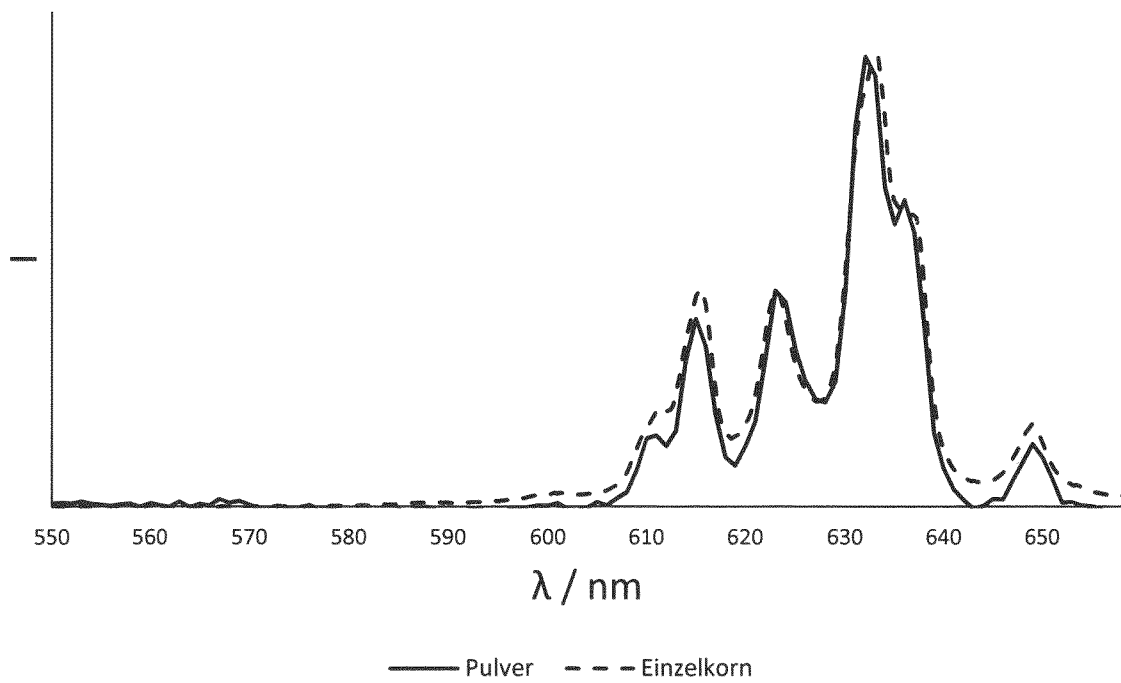


FIG. 13



8/9

FIG. 14

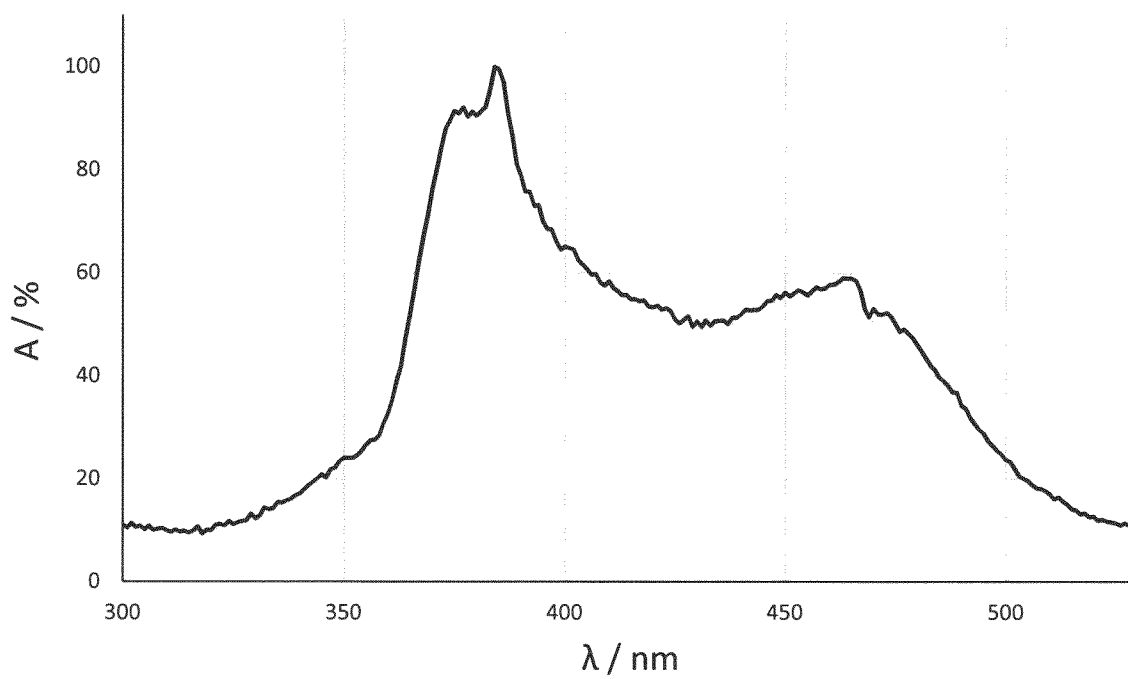
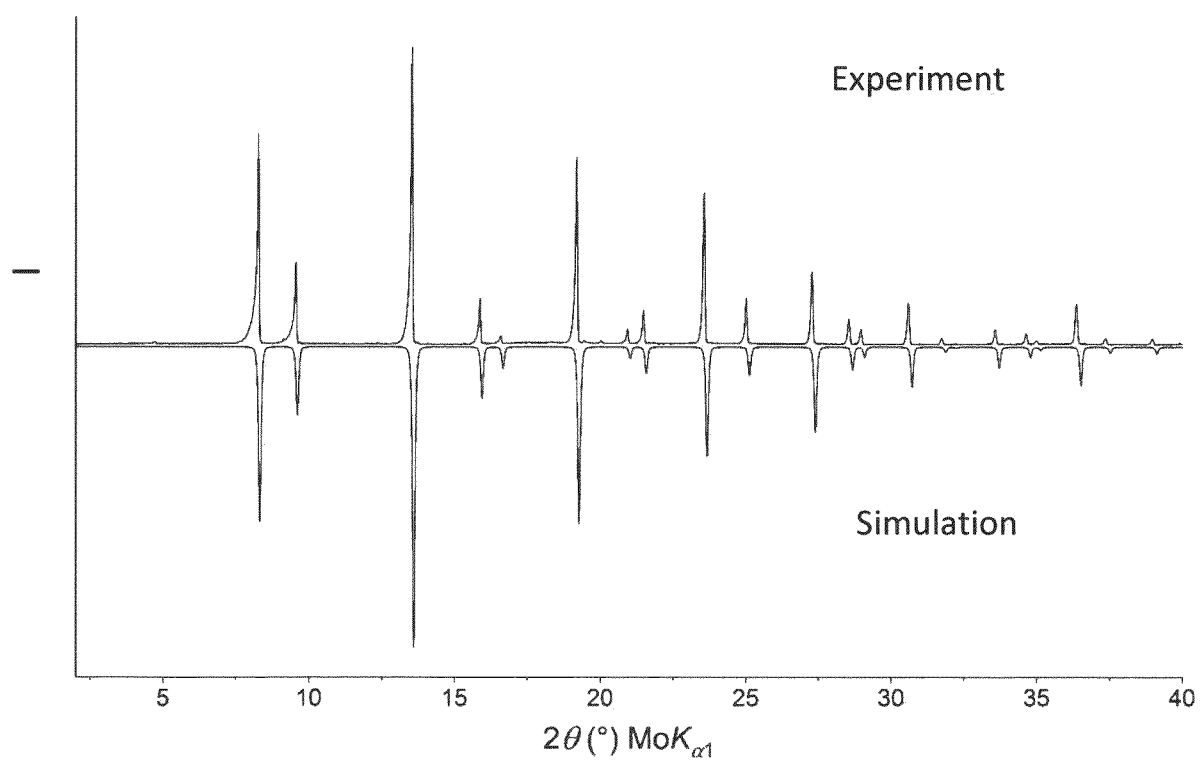
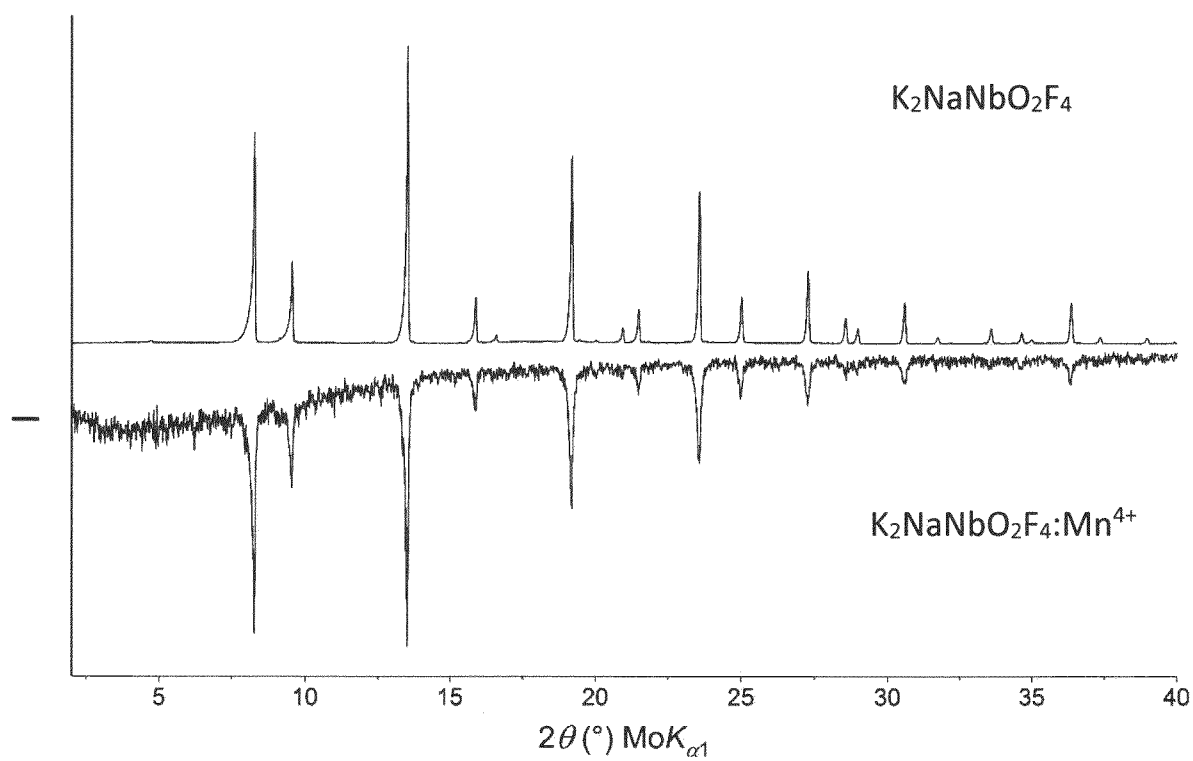


FIG. 15



9/9

FIG. 16



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2020/062960

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C09K 11/68**(2006.01)i; **C09K 11/69**(2006.01)i; **C09K 11/67**(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 107779191 A (UNIV NANJING POSTS & TELECOMMUNICATIONS) 09 March 2018 (2018-03-09)	1,13,14
A	paragraphs [0008] - [0017]	2-12
X	CN 107043624 A (FUJIAN INST RES STR MATTER CAS) 15 August 2017 (2017-08-15)	1,13,14
A	claim 1; examples 1-5	2-12
X	CN 106753359 B (UNIV YUNNAN NATIONALITIES) 14 May 2019 (2019-05-14)	7,13,14
A	example 3	1-6,8-12
X	YANG ZHIYU ET AL. "Luminescence of red-emitting phosphor Rb ₅ Nb ₃ O ₁₈ :Mn ⁴⁺ for warm white light-emitting diodes" <i>JOURNAL OF LUMINESCENCE</i> , Vol. 210, 04 March 2019 (2019-03-04), pages 408-412 DOI: 10.1016/J.JLUMIN.2019.03.003 ISSN: 0022-2313, XP085645669	7,13,14
A	abstract	1-6,8-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 August 2020

Date of mailing of the international search report

19 August 2020

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Pöttsch, Robert

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2020/062960

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	107779191	A	09 March 2018	NONE	
CN	107043624	A	15 August 2017	NONE	
CN	106753359	B	14 May 2019	NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C09K11/68 C09K11/69 C09K11/67 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C09K		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CN 107 779 191 A (UNIV NANJING POSTS & TELECOMMUNICATIONS)	1,13,14
A	9. März 2018 (2018-03-09) Absätze [0008] - [0017]	2-12
X	CN 107 043 624 A (FUJIAN INST RES STR MATTER CAS) 15. August 2017 (2017-08-15)	1,13,14
A	Anspruch 1; Beispiele 1-5	2-12
X	CN 106 753 359 B (UNIV YUNNAN NATIONALITIES) 14. Mai 2019 (2019-05-14)	7,13,14
A	Beispiel 3	1-6,8-12
	----- -/-	
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
11. August 2020		19/08/2020
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Pöttsch, Robert

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	YANG ZHIYU ET AL: "Luminescence of red-emitting phosphor Rb ₅ Nb ₃ O ₁₈ :Mn ⁴⁺ for warm white light-emitting diodes", JOURNAL OF LUMINESCENCE, Bd. 210, 4. März 2019 (2019-03-04), Seiten 408-412, XP085645669, ISSN: 0022-2313, DOI: 10.1016/J.JLUMIN.2019.03.003	7,13,14
A	Zusammenfassung -----	1-6,8-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2020/062960

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
CN 107779191	A	09-03-2018	KEINE
CN 107043624	A	15-08-2017	KEINE
CN 106753359	B	14-05-2019	KEINE