[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09K 11/08 (2006.01)
H01J 1/62 (2006.01)
H01J 61/20 (2006.01)
H01J 61/44 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02829006.2

[45] 授权公告日 2007 年 11 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 100347266C

[22] 申请日 2002.5.22 [21] 申请号 02829006.2
[86] 国际申请 PCT/US2002/016524 2002.5.22
[87] 国际公布 WO2004/003106 英 2004.1.8
[85] 进入国家阶段日期 2004.11.22
[73] 专利权人 吉尔科有限公司
地址 美国俄亥俄州
[72] 发明人 阿洛克·马尼·斯里瓦斯塔瓦
霍利·安·科曼佐
阿南特·阿奇尤特·塞特勒尔
[56] 参考文献
US4038204A 1977.7.26
EP1187167A1 2002.3.13
JP5 – 194946A 1993.8.3
US5838101A 1998.11.17
US5367176A 1994.11.22
JP5 – 320638A 1993.12.3
审查员 彭晓琦
[74] 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限责任公司
代理人 余 刚 彭 焱

权利要求书 5 页 说明书 9 页 附图 4 页

[54] 发明名称

发黄光卤代磷酸盐磷光体及引入该发黄光卤代磷酸盐磷光体的光源

[57] 摘要

本发明披露了一种卤代磷酸盐发光材料，其由铕离子及锰离子共活化，并具有通式(Ca，Sr，Ba，$Mg)_5(PO_4)_3:EU^{2+}$；Mn^{2+}。锰的包合物将发射峰移动到更长的波长，并且，因而有利于产生亮黄－橙色光线。通过设置卤代磷酸盐发光材料产生白光源，可选地，将发蓝光磷光体设置在近紫外光/蓝光发光二极管的附近。可用于本发明的具体实施例中的发蓝光磷光体为 $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+}$、$Sr_6P_6BO_{20}:Eu^{2+}$、$BaAl_8O_{13}:Eu^{2+}$、$(Sr，Mg，Ca，Ba)_5(PO_4)_3Cl:Eu^{2+}$、和 $Sr_2Si_3O_62SrCl_2:Eu^{2+}$。

1. 一种发光材料，所述发光材料是由铕和锰进行活化的并且具有由$(Ca_{1-x-y-z-p-q}Sr_xBa_yMg_zEu_pMn_q)_a(PO_4)_3(F,Cl,OH)$表示的组成，

其中，$0\leq x\leq 1$、$0\leq y\leq 1$、$0\leq z\leq 1$、$0<p\leq 0.3$、$0<q\leq 0.3$、$0<x+y+z+p+q\leq 1$、以及 $4.5\leq a\leq 5$；所述发光材料能够吸收波长范围在 315 nm 至 450 nm 的电磁辐射且能够发出可见光。

2. 根据权利要求 1 所述的发光材料，其中所述 p 与 q 都是正数，并且每个小于 0.1。

3. 根据权利要求 1 所述的发光材料，其中所述 p 与 q 都是正数，并且每个小于 0.05。

4. 根据权利要求 1 所述的发光材料，其中所述 a 在从 4.7 至包括 5 的范围内。

5. 根据权利要求 1 所述的发光材料，其中所述 a 在从 4.9 至包括 5 的范围内。

6. 一种发光材料，所述发光材料是由铕和锰进行活化的并且具有由$(Ca_{1-p-q}Eu_pMn_q)_a(PO_4)_3F$ 表示的组成，

其中，$0<p\leq 0.3$、$0<q\leq 0.3$、以及 $4.5\leq a\leq 5$；所述发光材料能够吸收波长范围在 315 nm 至 450 nm 的电磁辐射并且能够发出可见光。

7. 根据权利要求 6 所述的发光材料，其中所述 p 与 q 都是正数，并且每个小于 0.1。

8. 根据权利要求 6 所述的发光材料，其中所述 p 与 q 都是正数，并且每个小于 0.05。

9. 根据权利要求 6 所述的发光材料，其中所述 a 在从 4.7 至包括 5 的范围内。

10. 根据权利要求 6 所述的发光材料，其中所述 a 在从 4.9 至包括 5 的范围内。

11. 一种发光材料，所述发光材料是由铕和锰进行活化的并且具有由$(Ca_{1-p-q}Eu_pMn_q)_a(PO_4)_3Cl$表示的组成，

其中，$0<p\leq0.2$、$0<q\leq0.2$、以及$4.5\leq a\leq5$；所述发光材料能够吸收波长范围在 315 nm 至 450 nm 的电磁辐射并且能够发出可见光。

12. 根据权利要求 11 所述的发光材料，其中所述 p 与 q 都是正数，并且每个小于 0.1。

13. 根据权利要求 11 所述的发光材料，其中所述 p 与 q 都是正数，并且每个小于 0.05。

14. 根据权利要求 11 所述的发光材料，其中所述 a 在从 4.7 至包括 5 的范围内。

15. 根据权利要求 11 所述的发光材料，其中所述 a 在从 4.9 至包括 5 的范围内。

16. 一种光源，所述光源包括：

至少一个发光二极管，其能够发出具有从近紫外光至蓝光范围波长的电磁辐射；以及

至少一种发光材料，其选自由具有通式$(Ca_{1-x-y-z-p-q}Sr_xBa_yMg_zEu_pMn_q)_a(PO_4)_3(F,Cl,OH)$的发光材料组成的组，

其中，$0\leq x\leq 1$、$0\leq y\leq 1$、$0\leq z\leq 1$、$0<p\leq 0.3$、$0<q\leq 0.3$、$0<x+y+z+p+q\leq 1$、以及$4.5\leq a\leq 5$；所述发光材料能够吸收由所述发光二极管发出的所述电磁辐射并且能够发出具有可见光谱波长的光线。

17. 根据权利要求16所述的光源，其中所述至少一个发光二极管为多个发光二极管，其每个都能够发出波长范围为从近紫外光至蓝光的电磁辐射。

18. 根据权利要求16或17所述的光源，其中所述发光二极管发射波长范围在从315 nm至450 nm的电磁辐射。

19. 根据权利要求18所述的光源，其中所述发光二极管发射波长范围为从350 nm至420 nm的电磁辐射。

20. 根据权利要求18所述的光源，其中所述发光二极管发射波长范围为从350 nm至400 nm的电磁辐射。

21. 根据权利要求16所述的光源，还包括至少一种发光材料，其选自由$Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+}$、$Sr_6P_6BO_{20}:Eu^{2+}$、$BaAl_8O_{13}:Eu^{2+}$、$(Sr,Mg,Ca,Ba)_5(PO_4)_3Cl:Eu^{2+}$、及$Sr_2Si_3O_6\cdot 2SrCl_2:Eu^{2+}$组成的组。

22. 一种光源，所述光源包括：

至少一个发光二极管，其能够发出波长范围为从近紫外光至蓝光的电磁辐射；以及

发光材料，其具有化学式$(Ca_{1-p-q}Eu_pMn_q)_a(PO_4)_3F$，

其中，$0<p\leq0.3$、$0<q\leq0.3$、以及 $4.5\leq a\leq5$；所述发光材料能够吸收由所述发光二极管发出的所述电磁辐射并且能够发射具有可见光谱波长的光线。

23. 根据权利要求 22 所述的光源，其中所述至少一个发光二极管为多个发光二极管，其每个都能够发出波长范围为从近紫外光至蓝光的电磁辐射。

24. 根据权利要求 22 或 23 所述的光源，还包括至少一种发光材料，其选自由 $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+}$、$Sr_6P_6BO_{20}:Eu^{2+}$、$BaAl_8O_{13}:Eu^{2+}$、$(Sr,Mg,Ca,Ba)_5(PO_4)_3Cl:Eu^{2+}$、及 $Sr_2Si_3O_6\cdot2SrCl_2:Eu^{2+}$组成的组。

25. 一种光源，所述光源包括：

至少一个发光二极管，其能够发出波长范围为从近紫外光至蓝光的电磁辐射；以及

发光材料，其具有化学式$(Ca_{1-p-q}Eu_pMn_q)_a(PO_4)_3Cl$，

其中，$0<p\leq0.3$、$0<q\leq0.3$、以及 $4.5\leq a\leq5$；所述发光材料能够吸收由所述发光二极管发出的所述电磁辐射并且能够发射具有可见光谱波长的光线。

26. 根据权利要求 25 所述的光源，其中所述至少一个发光二极管为多个发光二极管，其每个都能够发出波长范围为从近紫外光至蓝光的电磁辐射。

27. 根据权利要求 25 或 26 所述的光源，还包括至少一种发光材料，其选自由 $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+}$、$Sr_6P_6BO_{20}:Eu^{2+}$、$BaAl_8O_{13}:Eu^{2+}$、$(Sr,Mg,Ca,Ba)_5(PO_4)_3Cl:Eu^{2+}$、及 $Sr_2Si_3O_6\cdot2SrCl_2:Eu^{2+}$组成的组。

28. 根据权利要求 25 或 26 所述的光源，其中所述多个发光二极管发射波长范围在从 315 nm 至 450 nm 的电磁辐射。

29. 根据权利要求 25 或 26 所述的光源，其中所述多个发光二极管发射波长范围为从 350 nm 至 420 nm 的电磁辐射。

30. 根据权利要求 25 或 26 所述的光源，其中所述多个发光二极管发射波长范围为从 350 nm 至 400 nm 的电磁辐射。

发黄光卤代磷酸盐磷光体及引入该发黄光卤代磷酸盐磷光体的光源

技术领域

本发明涉及发黄光卤代磷酸盐磷光体。具体而言，本发明涉及为人所青睐的磷酸盐磷光体，其利用 Eu^{2+}及 Mn^{2+}活化可发出黄光，该黄光由波长范围在近紫外光（“近 UV”）至蓝光的电磁辐射激发。本发明还涉及引入这种磷酸盐磷光体以产生白光的光源。

背景技术

磷光体（phosphor）是一种发光材料，其在电磁光谱的一部分吸收辐射能，而在电磁光谱的另一部分发射能量。一类重要的磷光体是具有很高化学纯度且在其中加入少量其他元素（所谓的“活化剂”）作为控制成分使其转化成有效的荧光材料的结晶无机化合物。利用活化剂和主要无机化合物的适当组合，可以控制发出光线的颜色。最有用且公知的磷光体在电磁光谱的可见光部分对由处于可见光范围之外的电磁辐射进行的激发作出响应而发出辐射。已经将公知的磷光体用于水银蒸气放电灯以将由受激水银蒸气发射的紫外（“UV”）辐射转化成可见光。其他的磷光体能够基于由电子（用于阴极射线管）或 x 射线（例如，在 x-射线探测系统中的闪烁器）激发而发出可见光。

由于激发辐射的波长与射出的辐射窄频不同而使得利用磷光体的照明装置的效率提高。因此，为了寻求效率改善的白光源，人们已经努力致力于寻找具有比 UV 辐射更长波长的受激辐射源以及

对那些波长作出响应的磷光体。最近在发光二极管（“LED”）技术上的进展已经带来了在近紫外光至蓝光范围发光的有效发光二极管。在本文中用到的术语“发光二极管”还包括激光二极管。在本文中用到的术语“近紫外光”是指波长范围为从约 315 nm 至约 410 nm 的紫外辐射。这些发光二极管在近紫外光至蓝光范围射出的辐射在下文中称为“紫外光/蓝光发光二极管”。如在本文中所用到的，紫外光/蓝光发光二极管可以发出辐射，其波长在近紫外光范围、在蓝光范围或在从近紫外光至蓝光的较宽的范围。提供可以由从这些紫外光/蓝光发光二极管辐射源射出的辐射来激发从而可以灵活地用于产生各种颜色的发光二极管的磷光体的范围，这将是照明技术的一种进步。这样的磷光体若与来自紫外光/蓝光发光二极管的发射进行组合，则可以提供有效并且持续时间更长消耗更少电力的照明装置。

最近已经出现很多基于铟、铝、及镓的氮化物组合的近紫外光/蓝光发光二极管。例如，美国专利第 5,777,350 号披露了包括 InGa 及 p-型及 n-型 AlGaN 多层的发光二极管，其在波长范围从约 380 nm 至约 420 nm 发光。一种发蓝光波长的 InGaN 型的发光二极管与一种用铈（“YAG:Ce”）活化的发黄光钇铝石榴石磷光体涂层组合以产生白光，并且在美国专利第 5,998,925 号中予以披露。类似地，美国专利第 6,066,861 号披露了一种用铽和/或铈活化的钇铝石榴石磷光体，其中钇可以用 Ca 和/或 Sr 来代替、铝用 Ga 和/或 Si 来代替、以及氧用 S 来代替，该磷光体可以用作波长转换层的成分用于发蓝光发光二极管。YAG:Ce 及其变体发射一种宽光谱的黄光。尽管用于白光装置的所需的主要部分可以通过发光二极管基的装置来填充，但是将紫外光/蓝光发光二极管与磷光体进行组合的能力已经被限制，这是因为人们只了解钇铝石榴石磷光体及其次要变体是发黄光的磷光体，其是在蓝光范围由辐射激发的。在某种程度上，

这种局限性已经约束了设计光源的灵活性，该设计光源具有不同的色温以及彩色再现指数（“CRI”）。

因此，需要提供磷光体组合物，其是在近紫外光至蓝光范围是可激发的并且在可见光范围发光，使得其可以灵活地用于设计具有诸如色温及 CRI 这样的可调谐性能的光源。

发明内容

本发明提供了铕和锰共活化的卤代磷酸盐磷光体，其是可以由电磁辐射激发的，该电磁辐射的波长范围在近紫外光至蓝光（从约 315 nm 至约 450 nm）以有效地发射范围为从约 440 nm 至约 770 nm 的可见光。所发射的光线具有在范围从约 550 nm 至约 650 nm 处带有峰值的宽光谱并且具有黄色至橙色。本发明的一种卤代磷酸盐磷光体包括 Eu^{2+} 和 Mn^{2+} 两种活化剂并且具有通式 $(Ca,Sr,Ba,Mg)_a(PO_4)_3(F,Cl,OH):Eu^{2+}, Mn^{2+}$，其中 a 在从约 4.5 至包括 5 的范围内。

本发明的一个方面，一种卤代磷酸盐磷光体与至少一种在蓝-绿波长区（从约 450 nm 至约 550 nm）具有峰值的其他磷光体组合以提供一种白光。这样的其他磷光体可以选自由 $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+}$（在下文中称为“SAE”，发射峰在约 490 nm）、$Sr_6P_6BO_{20}$（发射峰在约 480 nm）、$BaAl_8O_{13}$（发射峰在约 480 nm）、$(Sr,Mg,Ca,Ba)_5(PO_4)_3Cl:Eu^{2+}$（发射峰在约 480 nm）、以及 $Sr_2Si_3O_6{\cdot}2SrCl_2$（发射峰在约 490 nm）组成的组。

本发明的另一方面，本发明的一种铕和锰共活化的卤代磷酸盐，两者单独或在一种混合物中与上面列举的一种或多种磷光体与近紫外光/蓝光发光二极管相邻地设置以提供一种白光源。

本发明的一个方面，提供一种发光材料，所述发光材料是由铕和锰进行活化的并且具有由$(Ca_{1-x-y-p-q}Sr_xBa_yMg_zEu_pMn_q)_a(PO_4)_3(F,Cl,OH)$表示的组成，

其中，$0\leq x\leq 1$、$0\leq y\leq 1$、$0\leq z\leq 1$、$0<p\leq 0.3$、$0<q\leq 0.3$、$0<x+y+z+p+q\leq 1$、以及$4.5\leq a\leq 5$；所述发光材料能够吸收波长范围在315 nm至450 nm的电磁辐射且能够发出可见光。

优选地，所述发光材料，其中所述p与q都是正数，并且每个优选小于0.1，更优选小于0.05。

优选地，其中所述a优选为在从4.7至包括5的范围内，而更优选为在从4.9至包括5的范围内。

本发明的另一方面，提供一种发光材料，所述发光材料是由铕和锰进行活化的并且具有由$(Ca_{1-p-q}Eu_pMn_q)_a(PO_4)_3F$表示的组成，

其中，$0<p\leq 0.3$、$0<q\leq 0.3$、以及$4.5\leq a\leq 5$；所述发光材料能够吸收波长范围在315 nm至450 nm的电磁辐射并且能够发出可见光。

优选地，其中所述p与q都是正数，并且每个优选小于0.1，更优选小于0.05。

优选地，其中所述a优选为在从4.7至包括5的范围内，而更优选为在从4.9至包括5的范围内。

本发明的另一方面，提供一种发光材料，所述发光材料是由铕和锰进行活化的并且具有由$(Ca_{1-p-q}Eu_pMn_q)_a(PO_4)_3Cl$表示的组成，

其中，$0<p\leq 0.2$、$0<q\leq 0.2$、以及$4.5\leq a\leq 5$；所述发光材料能够吸收波长范围在315 nm至450 nm的电磁辐射并且能够发出可见光。

优选地，其中所述p与q都是正数，并且每个优选小于约0.1，更优选小于约0.05。

优选地，其中所述a优选为在从4.7至包括5的范围内，而更优选为在从4.9至包括5的范围内。

本发明的再一方面，提供一种光源，所述光源包括:

至少一个发光二极管，其能够发出具有从近紫外光至蓝光范围波长的电磁辐射；以及

至少一种发光材料，其选自由具有通式$(Ca_{1-x-y-p-q}Sr_xBa_yMg_zEu_pMn_q)_a(PO_4)_3(F,Cl,OH)$的发光材料组成的组，

其中，$0\leq x\leq 1$、$0\leq y\leq 1$、$0\leq z\leq 1$、$0<p\leq 0.3$、$0<q\leq 0.3$、$0<x+y+z+p+q\leq 1$、以及 $4.5\leq a\leq 5$；所述发光材料能够吸收由所述发光二极管发出的所述电磁辐射并且能够发出具有可见光谱波长的光线。

优选地，其中所述至少一个发光二极管为多个发光二极管，其每个都能够发出波长范围为从近紫外光至蓝光的电磁辐射。

优选地，其中所述发光二极管发射波长范围在从 315 nm 至 450 nm 的电磁辐射。

优选地，其中所述发光二极管优选地发射波长范围为从 350 nm 至 420 nm、更优选为从 350 nm 至 400 nm 的电磁辐射。

本发明的又一方面，提供一种光源，所述光源包括:

至少一个发光二极管，其能够发出波长范围为从近紫外光至蓝光的电磁辐射；以及

发光材料，其具有化学式$(Ca_{1-p-q}Eu_pMn_q)_a(PO_4)_3Cl$，

其中，$0<p\leq 0.3$、$0<q\leq 0.3$、以及 $4.5\leq a\leq 5$；所述发光材料能够吸收由所述发光二极管发出的所述电磁辐射并且能够发射具有可见光谱波长的光线。

优选地，其中所述至少一个发光二极管为多个发光二极管，其每个都能够发出波长范围为从近紫外光至蓝光的电磁辐射。

优选地，所述光源还包括至少一种发光材料，其选自由$Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+}$、$Sr_6P_6BO_{20}:Eu^{2+}$、$BaAl_8O_{13}:Eu^{2+}$、$(Sr,Mg,Ca,Ba)_5(PO_4)_3Cl:Eu^{2+}$、及$Sr_2Si_3O_6\cdot 2SrCl_2:Eu^{2+}$组成的组。

其中所述多个发光二极管发射波长范围在从 315 nm 至 450 nm 的电磁辐射。优选地发射从 350 nm 至 420 nm 的电磁辐射。更优选地，发射波长范围为从 350 nm 至 400 nm 的电磁辐射。

本发明的其他方面、优点、及突出特征通过仔细阅读下面的详细描述将变得显而易见，其参照附图披露本发明的具体实施方式。

附图说明

图 1A 示出了本发明的两种卤代磷酸盐磷光体的室温激发谱;

图 1B 示出了图 1A 的两种卤代磷酸盐的室温发射光谱;

图 2 示出了现有技术中的磷光体$(Ba,Ca,Mg)_5(PO_4)_3Cl:Eu^{2+}$的发射光谱；以及

图 3 示出了引入本发明的卤代磷酸盐的一种白光源。

具体实施方式

本发明提供了铕和锰共活化的卤代磷酸盐磷光体，其可以由波长范围为在近紫外光至蓝光（从约 315 nm 至约 450 nm）的电磁辐射激发，用以有效地发射波长范围从约 440 nm 至约 770 nm 的可见光。激发辐射的波长范围优选在从约 315 nm 至约 420 nm，更优选在从约 350 nm 至约 400 nm。适于与本发明的磷光体掺合物使用的近紫外光/蓝光发光二极管是一种具有如在美国专利第 5,777,350 号中披露的 InGaN 活化层的发光二极管。尤为有用的是那些具有 GaN 层或在 GaN 层中仅有很少量铟（In）掺杂剂的发光二极管，这是由于这些发光二极管将主要在波长范围小于约 400 nm 发出辐射。一般而言，本发明的卤代磷酸盐磷光体具有化学式$(Ca,Sr,Ba,Mg)_a(PO_4)_3(F,Cl,OH):Eu^{2+}, Mn^{2+}$，其中 a 在从约 4.5 至包括 5 的范围内，优选从约 4.7 至包括 5 的范围内，更优选从约 4.9 至包括 5 的范围内。在这个化学式中，冒号后的元素代表活化剂并且与金属相比具有低原子比，例如小于约 20%。在一组圆括号中由逗号分开的元素组代表那些在相同的晶格格位处可互换的元素。例如，钙可以

部分地或全部地被 Sr、Ba、Mg 或其组合物所取代。通过对组成的仔细控制，可以产生发出绿光、黄光或橙光的磷光体。

本发明优选的卤代磷酸盐磷光体是 $Ca_5(PO_4)_aCl:Eu^{2+}$, Mn^{2+}和 $Ca_a(PO_4)_3F:Eu^{2+}$, Mn^{2+}，其中 a 如上所限定。优选地，每种活化剂 Eu^{2+}和 Mn^{2+}的存在水平为小于约 30 mol%的 Ca，更优选小于约 25 mol%的 Ca。

图 1A 和图 1B 示出了在化学式中的卤素对卤代磷酸盐磷光体的光致发光的影响。一般而言，氟化物对较短波长的受激辐射的响应与氯化物相比更好，并且在与氯化物相比较短的波长处具有发射峰。因此，射出光线的颜色可以通过用氯化物部分取代氟化物来调谐。图 2 示出了只用铕活化的现有技术中的卤代磷酸盐磷光体 ($(Ba,Ca,Mg)_5(PO_4)_3Cl:Eu^{2+}$)的发射光谱。这种现有技术的磷光体在波长 480 nm 处具有峰，明显是在蓝光范围内。尽管申请人不希望与任何特定理论相结合，但是可以相信本发明的卤代磷酸盐磷光体的发射峰向较长波长的有益转化是由 Eu^{2+}吸收的大部分辐射能量转移到 Mn^{2+}的结果。尽管申请人不希望与任何特定理论相结合，但是可以相信本发明的卤代磷酸盐磷光体的在较长波长的另外的发射峰是由 Eu^{2+}吸收的大部分辐射能量转移到 Mn^{2+}的结果。

本发明的卤代磷酸盐磷光体可以通过任意常规的固态反应来制备。例如，具有通式组成$(Ca_{1-x-y}Eu_xMn_y)_5(PO_4)_3(F,Cl)$的磷光体通过适当量的起始原料 $CaHPO_4$、Eu_2O_3、$MnCO_3$、NH_4Cl、$CaCl_2$、CaF_2、和$(NH_4)HPO_4$，在氮气中的氢气为 0.1-10%的还原气氛中温度为 1000-1300℃下加热该混合物约 1-10 小时，并随后在相同的还原气氛中冷却到环境温度。加热时间取决于要处理的材料的量。然而，低于 10 小时的加热时间是适当的。钙可以用 Sr、Ba、Mg 或其组合物来取代以获得其他所需要的组成。

本发明的另一个方面，如上所述一种发出黄光至橙光的卤代磷酸盐磷光体与一种发出蓝光的磷光体掺合以提供一种发射白光的复合材料。由近紫外光至蓝光电磁辐射激发的发蓝光磷光体的实例为 $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+}$（“SAE”）、$Sr_6P_6BO_{20}:Eu^{2+}$、$BaAl_8O_{13}:Eu^{2+}$、$(Sr,Mg,Ca,Ba)_5(PO_4)_3Cl:Eu^{2+}$、以及 $Sr_2Si_3O_6 \cdot 2SrCl_2:Eu^{2+}$。在本申请中 SAE 磷光体尤为有用，这是由于其量子效率高（为 90%）并且其不吸收可见光。该复合光所需要的颜色将控制铕和锰共活化的卤代磷酸盐磷光体和发蓝光磷光体的相对比例。

发射白光的装置

在包括在波长范围从约 315 nm 至约 480 nm 发射近紫外光至蓝光光线的发光二极管的装置中引入本发明的卤代磷酸盐磷光体和发蓝光磷光体的掺杂物能够提供一种白光源，该白光源可以有效利用电能。制造出的这种白光源可以用来通过利用一个近紫外光/蓝光发光二极管提供一种点光源装置或者通过利用多个近紫外光/蓝光发光二极管提供一种大面积照明装置。

在如图 3 所示的本发明的一个具体实施方式中，在波长范围从约 315 nm 至约 480 nm，优选从约 350 nm 至 420 nm，更优选从约 350 nm 至 400 nm 发射近紫外光/蓝光的发光二极管 **100** 被安装在与发光二极管 **100** 相邻的具有反射表面 **140** 的杯状物 **120** 上。适用于发白光装置的近紫外光/蓝光发光二极管为诸如上述美国专利第 5,777,350 号中的那些 GaN 或掺杂铟的 GaN 半导体基发光二极管，将其结合于此作为参考。也可以使用其他的近紫外光/蓝光发光二极管，诸如基于掺杂各种金属的 GaN 半导体的发光二极管以提供大的带隙。电导线 **150** 和 **152** 给发光二极管提供供电电能。透明铸件 **160** 包括环氧树脂或有机硅树脂 **180**，在其中分散有基本均匀的本发明的磷光体的颗粒 **200**。然后，围绕发光二极管和磷光体铸件组合体设置诸如环氧树脂或有机硅树脂这样的透明材料的模制密封 **220** 以

提供一种在其上的熔接密封。可供选择地，用粘合剂混合的磷光体可以作为涂层涂在发光二极管表面上，而将透明铸件设置在整个发光二极管/磷光体组合物之上以提供熔接密封。也可以利用其他的透明聚合物或材料。发光二极管的 InGaN 活化层的组成和涂在铸件上的磷光体的量是可以选择的，使得由发光二极管发出的不被磷光体吸收的一部分蓝光和由磷光体发出的宽光谱光线进行组合以提供所需要的色温和 CRI 的白光源 **10**。可供选择地，当由发光二极管活化层发出的光线在蓝光范围不足时，可以增加发蓝光磷光体（诸如上面列举的发蓝光磷光体中的一种）的量，用以提供用于不同颜色成分的适当掺合物。

用于普通照明的大面积白光源可以通过在扁平的反射面板上设置多个蓝光发光二极管，向各个发光二极管提供适当的电导线，涂包括至少一种本发明的磷光体的掺合物和聚合物粘合剂（诸如环氧树脂）的涂层，然后将整个组合结构以透明和熔接密封方式进行密封。该磷光体掺合物/聚合物涂层可以直接涂在各个发光二极管上或者也可以涂在整个面板表面上。在前一种情况下，在将磷光体涂在发光二极管上之后，可以将另外的聚合物涂层涂在整个面板表面上。另外，可以在聚合物基质中提供诸如 TiO_2 或 Al_2O_3 这样的惰性固体颗粒，用以提高从装置射出光线的均匀性。

尽管在本文中描述了各种具体实施方式，但应该明了的是，本领域技术人员在本说明书基础上所作的各种要素的组合、变换、等同替换或改进都应涵盖在本发明所附权利要求的保护范围内。

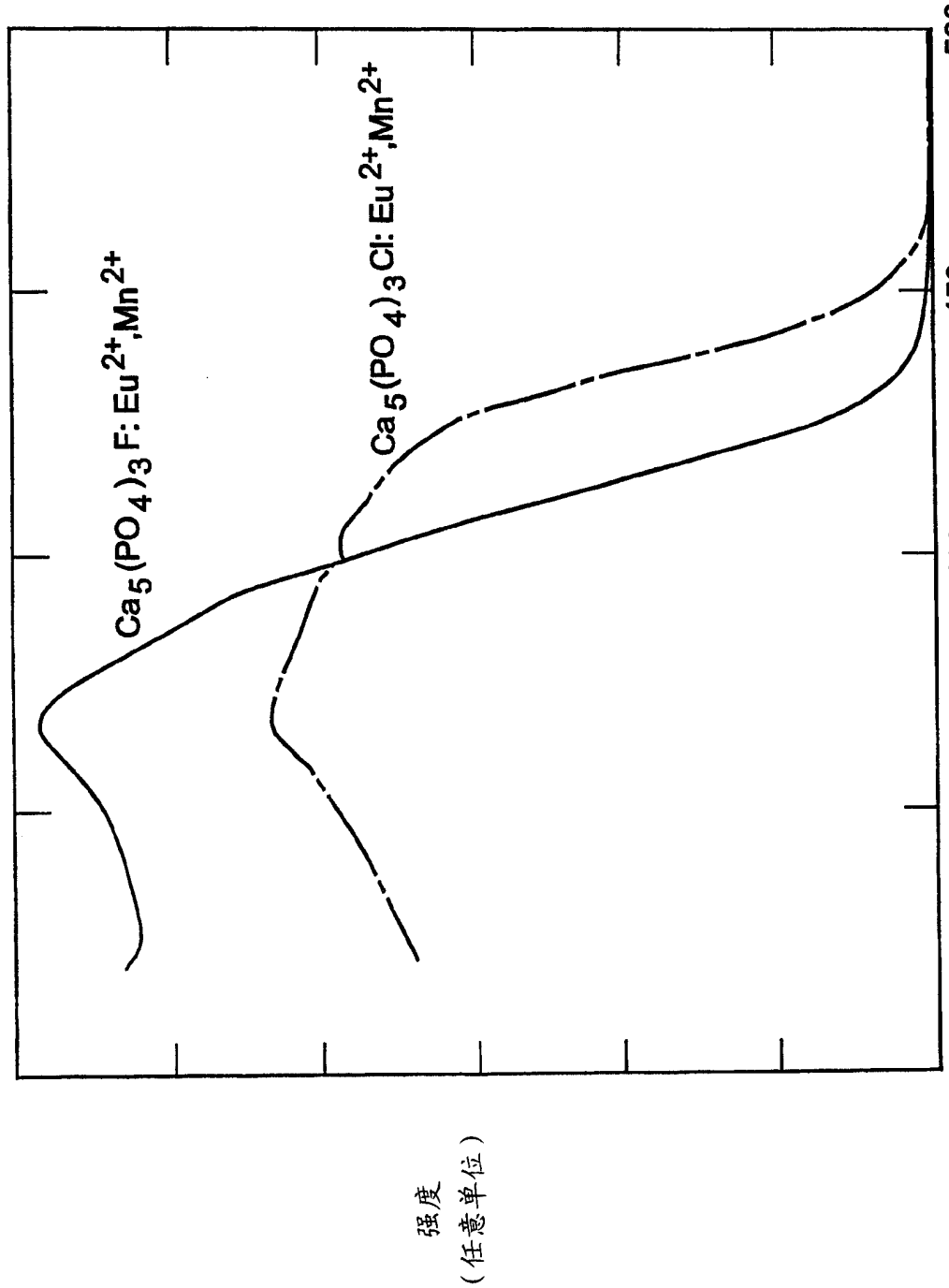

$Ca_5(PO_4)_3F: Eu^{2+},Mn^{2+}$
$Ca_5(PO_4)_3Cl: Eu^{2+},Mn^{2+}$
300
350
400
450
500
波长 (nm)
强度
(任意单位)

图 1A

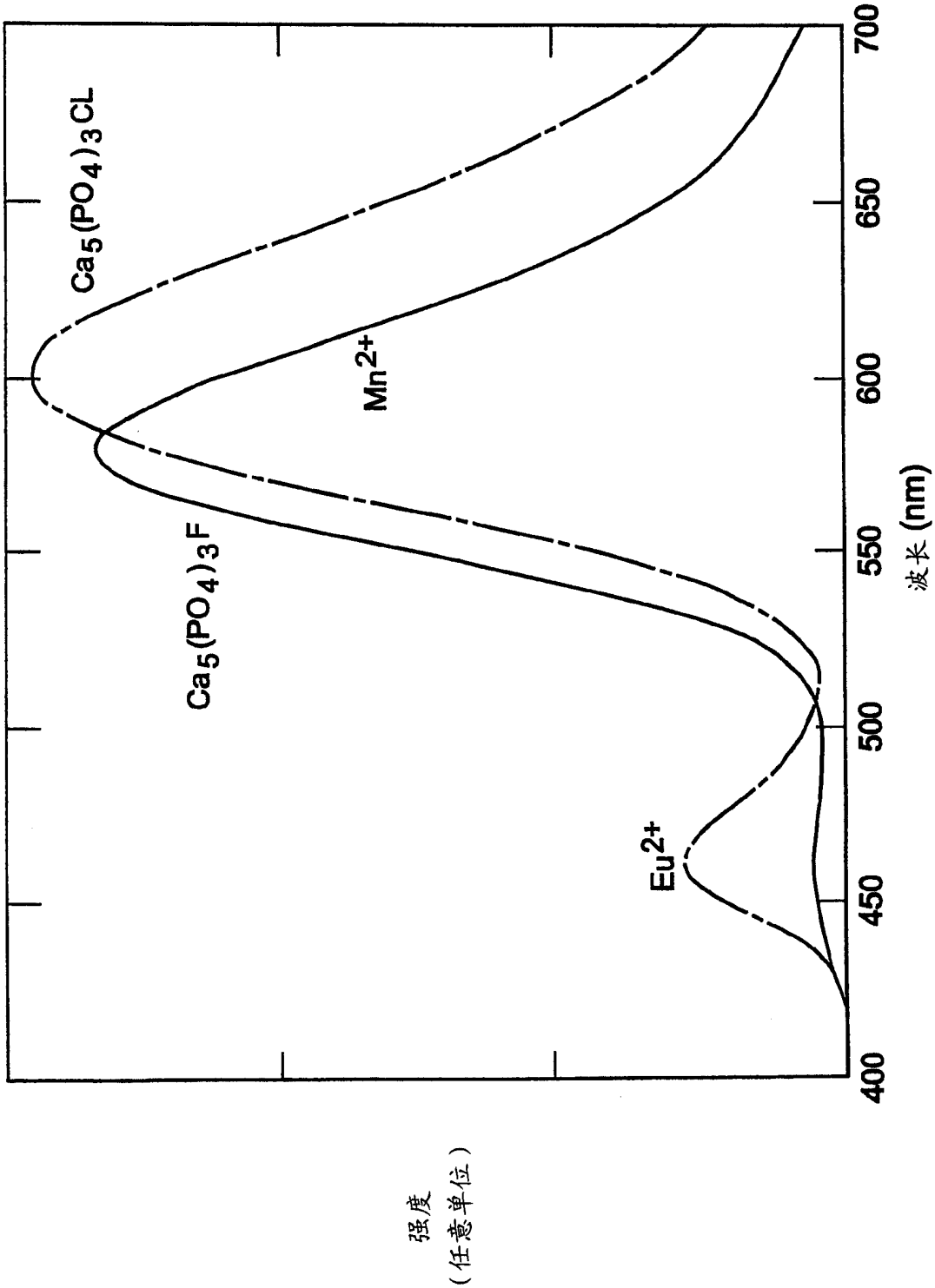

$Ca_5(PO_4)_3CL$
Mn^{2+}
$Ca_5(PO_4)_3F$
Eu^{2+}
400
450
500
550
600
650
700
波长 (nm)
强度
(任意单位)

图 1B

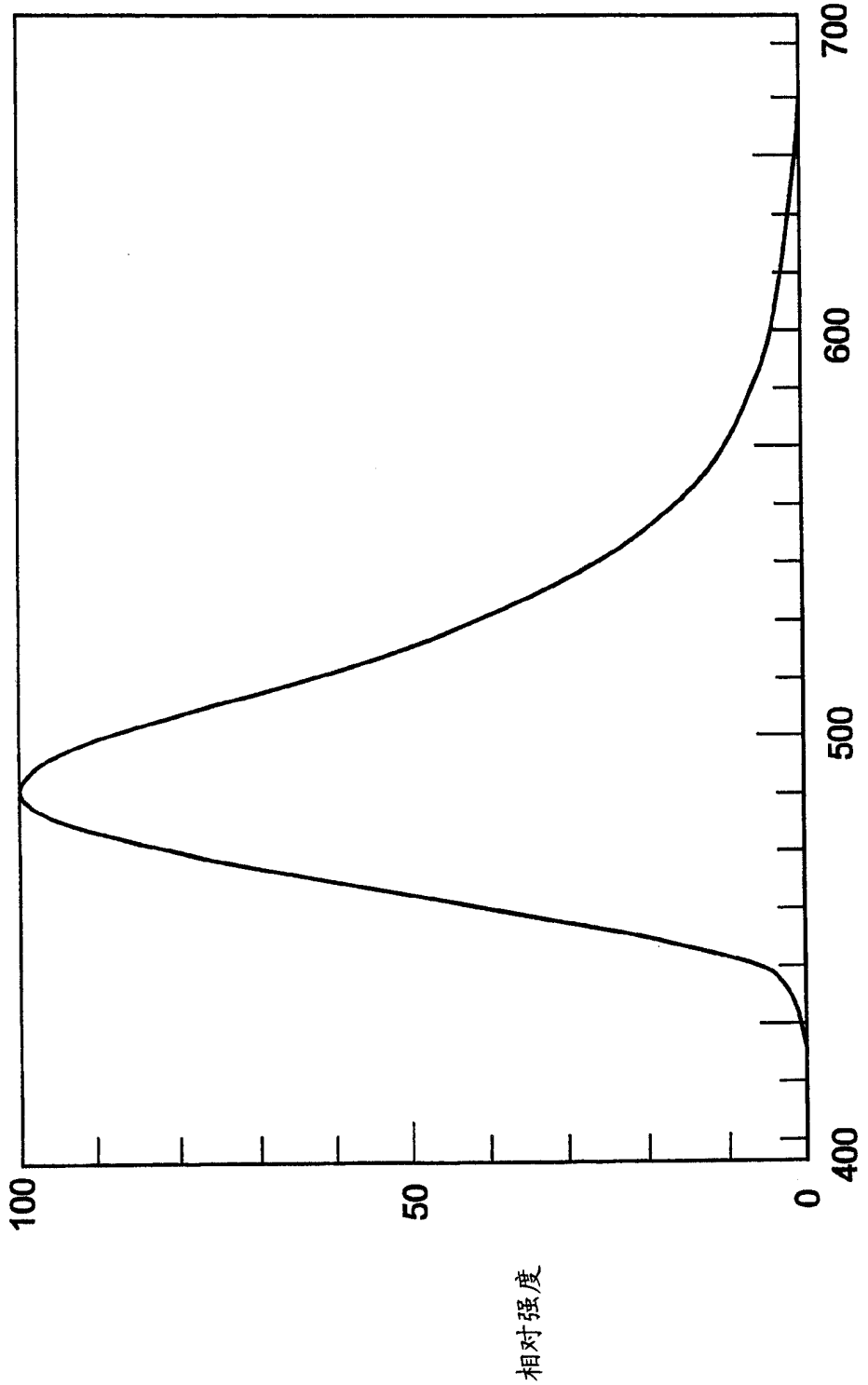


图 2
（现有技术）

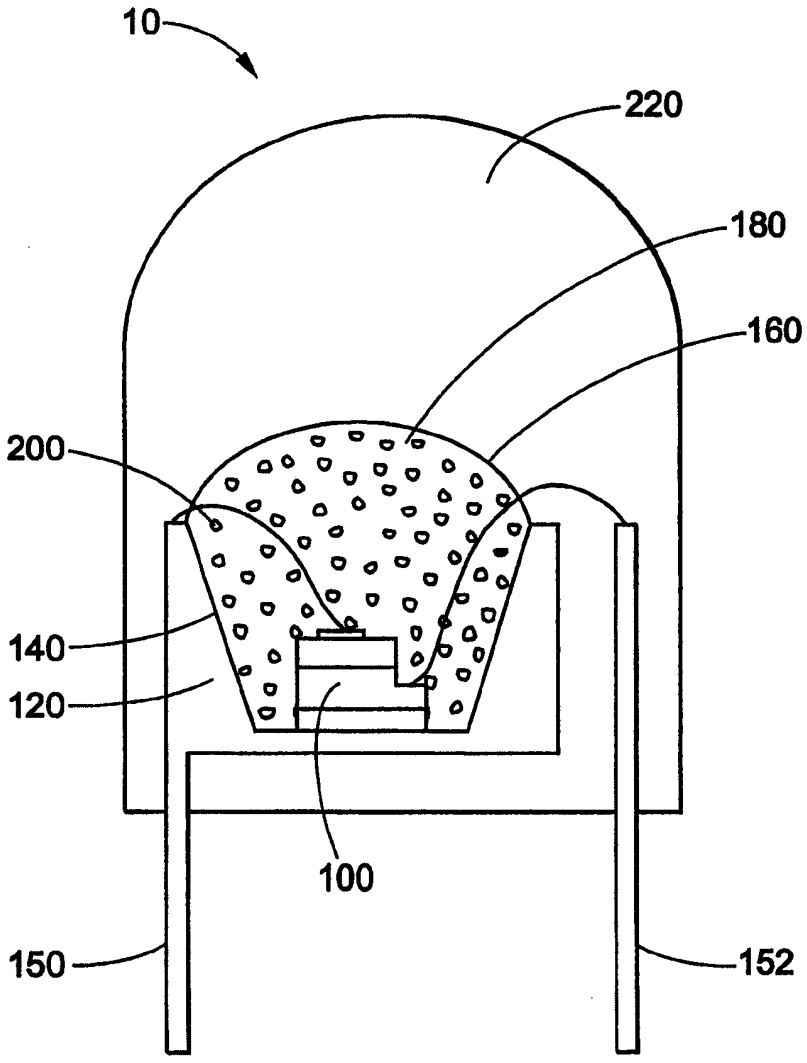


图 3