



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103068951 A

(43) 申请公布日 2013. 04. 24

(21) 申请号 201180039442. 1

(74) 专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限  
责任公司 11287

(22) 申请日 2011. 07. 13

代理人 王允方

(30) 优先权数据

61/364, 321 2010. 07. 14 US

13/181, 226 2011. 07. 12 US

(51) Int. Cl.

G09K 11/08 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 02. 08

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2011/043887 2011. 07. 13

(87) PCT申请的公布数据

W02012/009455 EN 2012. 01. 19

(71) 申请人 英特曼帝克司公司

地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 吴玉松 德节·T·陶 成世凡

李依群

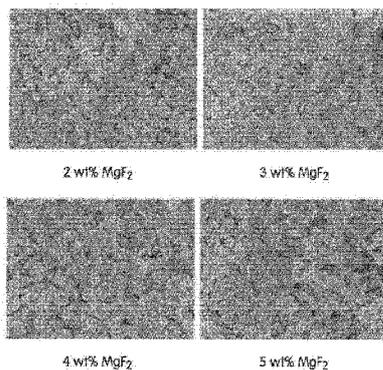
权利要求书2页 说明书8页 附图11页

(54) 发明名称

一般以石榴石为主的发绿光磷光体和背光应用

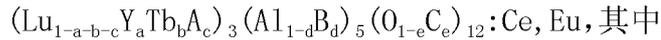
(57) 摘要

本文揭示以石榴石为主的发绿光磷光体, 其具有式  $(Lu_{1-a-b-c}Y_aTbA_c)_3(Al_{1-d}B_d)_5(O_{1-e}C_e)_{12}:Ce, Eu$ , 其中 A 选自由 Mg、Sr、Ca 和 Ba 组成的群组; B 选自由 Ga 和 In 组成的群组; C 选自由 F、Cl 和 Br 组成的群组; 且  $0 \leq a \leq 1; 0 \leq b \leq 1; 0 \leq c \leq 0.5; 0 \leq d \leq 1; 且 0 < e \leq 0.2$ 。这些磷光体由于纳入碱土金属与卤素二者的性质而区别于此项技术中的任一者。其峰值发射波长可介于约 500nm 与 540nm 之间; 在一个实施例中, 所述磷光体  $(Lu, Y, A)_3Al_5(O, F, Cl)_{12}:Eu^{2+}$  在 540nm 下发射。所述发射峰的 FWHM 介于 80nm 与 150nm 之间。本发明的绿色石榴石磷光体可与以氮化物为主的发红光磷光体 (例如  $CaAlSiN_3$ ) 组合以产生白光。



具有不同 MgF<sub>2</sub> 添加浓度的  $Lu_{2.95}Ce_{0.05}Al_5O_{12}$  的扫描电子显微镜形貌

1. 一种以石榴石为主的发绿光磷光体,其具有式:



A 选自由 Mg、Sr、Ca 和 Ba 组成的群组;

B 选自由 Ga 和 In 组成的群组;

C 选自由 F、Cl 和 Br 组成的群组;且

$$0 \leq a \leq 1;$$

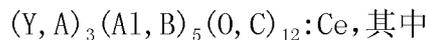
$$0 \leq b \leq 1;$$

$$0 < c \leq 0.5;$$

$$0 \leq d \leq 1; \text{且}$$

$$0 < e \leq 0.2。$$

2. 一种以石榴石为主的发绿光磷光体,其具有式:

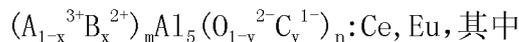


A 是 Tb、Gd、Sm、La、Lu、Sr、Ca 和 Mg 中的至少一者,包括这些元素的组合,且其中这些元素对 Y 的取代量在约 0.1% 到约 100% 的化学计量范围内;

B 是 Si、Ge、B、P 和 Ga 中的至少一者,包括组合,其中 B 以在约 0.1% 到约 100% 化学计量范围内的量取代 Al;且

C 是 F、Cl、N 和 S 中的至少一者,包括组合,其中 C 以在约 0.1% 到约 100% 化学计量范围内的量取代氧。

3. 一种以石榴石为主的发绿光磷光体,其具有式:



A 选自由 Y、Sc、Gd、Tb 和 Lu 组成的群组;

B 选自由 Mg、Sr、Ca 和 Ba 组成的群组;

C 选自由 F、Cl 和 Br 组成的群组;

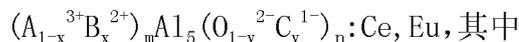
$$0 \leq x \leq 0.5;$$

$$0 < y \leq 0.5;$$

$$2 \leq m \leq 4; \text{且}$$

$$10 \leq n \leq 14。$$

4. 一种以石榴石为主的发绿光磷光体,其具有式:



A 选自由 Y、Sc、Gd、Tb 和 Lu 组成的群组;

B 选自由 Mg、Sr、Ca 和 Ba 组成的群组;

C 选自由 F、Cl 和 Br 组成的群组;

$$0 \leq x \leq 0.5;$$

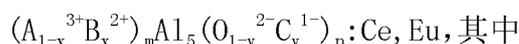
$$0 \leq y \leq 0.5;$$

$$2 \leq m \leq 4; \text{且}$$

$$10 \leq n \leq 14;$$

限制条件为 m 不等于 3。

5. 一种以石榴石为主的发绿光磷光体,其具有式:



A 选自由 Y、Sc、Gd、Tb 和 Lu 组成的群组；

B 选自由 Mg、Sr、Ca 和 Ba 组成的群组；

C 选自由 F、Cl 和 Br 组成的群组；

$0 \leq x \leq 0.5$ ；

$0 \leq y \leq 0.5$ ；

$2 \leq m \leq 4$ ；且

$10 \leq n \leq 14$ ；

限制条件为 2 不等于 12。

## 一般以石榴石为主的发绿光磷光体和背光应用

### [0001] 优先权主张

[0002] 本申请案主张 2011 年 7 月 12 日提出申请且标题为“一般以石榴石为主的发绿光磷光体和背光应用 (GREEN-EMITTING, GARNET-BASED PHOSPHORS IN GENERAL AND BACKLIGHTING APPLICATIONS)”的美国专利申请案第 13/181, 226 号 (吴玉松 (Yusong Wu) 等人) 的优先权权益, 美国专利申请案第 13/181, 226 号主张对 2010 年 7 月 14 日提出申请且标题为“一般以石榴石为主的发绿光磷光体和背光应用 (GREEN-EMITTING, GARNET-BASED PHOSPHORS IN GENERAL AND BACKLIGHTING APPLICATIONS)”的美国临时申请案第 61/364, 321 号 (吴玉松 (Yusong Wu) 等人) 的权益。

### 技术领域

[0003] 本发明的实施例一般来说涉及以石榴石为主的发绿光磷光体, 其可适于多个不同技术领域, 特别是背光应用。特定地, 本发明涉及以镨为主的石榴石。

### 背景技术

[0004] 本发明的实施例涉及掺杂铈的以石榴石为主的磷光体。YAG:Ce 是此磷光体的实例, 且此化合物已在从所谓的“白光 LED”产生白光的商业市场中使用了一些时间。术语“白光 LED”是误称, 这是因为发光二极管发射特定单色光而不是被人眼视为白色的波长的组合, 但所述术语在照明工业的词典中仍然根深蒂固。

[0005] 与其它磷光体主体、特别是那些以硅酸盐、硫酸盐、次氨基硅酸盐和氧代-次氨基硅酸盐为主的磷光体主体相比, YAG:Ce 在被蓝光激发时具有相对较高吸收效率, 在高温度和湿度环境中稳定, 且具有高量子效率 (QE>95%), 所有白色均展示宽发射光谱。

[0006] 如果说在使用 YAG:Ce 磷光体时具有缺点, 且在某些应用中具有缺点, 那么所述缺点是此磷光体的峰值发射对于在 (例如) 背光应用中用作发光源来说太长 (也就是说, 红色太深)。

[0007] YAG:Ce 的替代方案是掺杂铈的  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  化合物 (LAG:Ce), 其具有与 YAG:Ce 相同的结晶结构, 具有与以钇为主的化合物类似的温度和湿度稳定性, 且量子效率也如此。尽管具有这些相似性, 但 LAG:Ce 呈现与其 YAG 对应物不同的峰值发射波长; 在镨情形下, 此峰波长是在约 540nm 下。然而, 此发射波长对于用于背光应用中来说仍不够短。

[0008] 因此, 业内、特别是在涉及背光技术的领域中需要具有石榴石结构且峰值发射波长比 YAG:Ce 或 LAG:Ce 的峰值发射波长短的磷光体。

### 发明内容

[0009] 本发明的实施例涉及以石榴石为主的发绿光磷光体, 其具有通式  $(\text{Lu}_{1-a-b-c}\text{Y}_a\text{Tb}_b\text{A}_c)_3(\text{Al}_{1-d}\text{B}_d)_5(\text{O}_{1-e}\text{C}_e)_{12}:\text{Ce}, \text{Eu}$ , 其中 A 选自由 Mg、Sr、Ca 和 Ba 组成的群组; B 选自由 Ga 和 In 组成的群组; C 选自由 F、Cl 和 Br 组成的群组;  $0 \leq a \leq 1$ ;  $0 \leq b \leq 1$ ;  $0 < c \leq 0.5$ ;  $0 \leq d \leq 1$ ; 且  $0 < e \leq 0.2$ 。单独或组合使用的“A”元素可为碱土元素 Mg、Sr、Ca 和 Ba 中的任一者, 其

极有效地使波长移位到较短值。这些化合物在本发明中将称为“以卤化 LAG 为主”的石榴石。

[0010] 在替代实施例中,本发明的绿色石榴石可由式  $(Y, Lu, A)_x(Al)_5(O, F, Cl)_{12+(3/2)x}$  表示;限制条件为  $x$  不等于 3,且在约 2.5 到约 3.5 的范围内。如在此部分中所述的第一式中,  $A$  选自由  $Mg$ 、 $Sr$ 、 $Ca$  和  $Ba$  组成的群组,且相对于钇和镨的总量,化学计量含量在大于等于 0 到约 0.5 的范围内。钇和镨可彼此互换。这些化合物在本发明中可统称为以 YAG 和 LAG 为主的“非整数化学计量化合物”。

[0011] 在替代实施例中,本发明的以石榴石为主的发绿光磷光体可由式  $(Y, A)_3(Al, B)_5(O, C)_{12}:Ce^{3+}$  阐述,其中  $A$  是  $Tb$ 、 $Gd$ 、 $Sm$ 、 $La$ 、 $Lu$ 、 $Sr$ 、 $Ca$  和  $Mg$  中的至少一者,包括这些元素的组合,其中这些元素对  $Y$  的取代量以化学计量方式在约 0.1% 到约 100% 的范围内。 $B$  是  $Si$ 、 $Ge$ 、 $B$ 、 $P$  和  $Ga$  中的至少一者,包括其组合,且这些元素以在约 0.1% 到约 100% 化学计量范围内的量取代  $Al$ 。 $C$  是  $F$ 、 $Cl$ 、 $N$  和  $S$  中的至少一者,包括其组合,且以在约 0.1% 到约 100% 化学计量范围内的量取代氧。

[0012] 在替代实施例中,本发明的以石榴石为主的发绿光磷光体可由式  $(Y_{1-x}Ba_x)_3Al_5(O_{1-y}C_y)_{12}:Ce^{3+}$  阐述,其中  $x$  和  $y$  各自在约 0.001 到约 0.2 的范围内。在此实施例的变化形式中,以石榴石为主的磷光体可由式  $(Y_{1-x}Ba_x)_zAl_5(O_{1-y}C_y)_{12+(3/2)z}:Ce^{3+}$  表示,其中在此实施例中  $z$  不等于 3,且在约 2.5 到约 3.5 的范围内。在这些实施例中,当构成元素为钇、钡、铝、氧和氟时。

[0013] 本发明的以石榴石为主的发绿光磷光体可由激光或 LED (或任何其它此种构件) 发射的蓝光激发,且与发黄光 - 绿光硅酸盐磷光体和 / 或以氮化物为主的发红光磷光体中的一者 (或二者) 组合使用。红色氮化物可具有通式  $(Ca, Sr)AlSiN_3:Eu^{2+}$ , 其进一步包含任选卤素,且其中红色氮化物磷光体的氧杂质含量可小于等于约 2 重量 %。

## 附图说明

[0014] 图 1 显示具有不同  $MgF_2$  添加剂浓度的  $Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al_5O_{12}$  的 SEM 形貌,其图解说明随着  $MgF_2$  添加剂的量增大,粒径变得更大且更均匀;

[0015] 图 2 是具有不同  $MgF_2$  添加剂浓度的示范性  $Y_{2.91}Ce_{0.09}Al_5O_{12}$  磷光体的一系列 x 射线衍射 (XRD) 图案;

[0016] 图 3 是具有不同  $MgF_2$  添加剂浓度的示范性  $Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al_5O_{12}$  磷光体的一系列 x 射线衍射 (XRD) 图案;

[0017] 图 4 是具有 5wt% $MgF_2$  添加剂和 5wt% $SrF_2$  添加剂的示范性  $Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al_5O_{12}$  磷光体的一系列 x 射线衍射 (XRD) 图案;

[0018] 图 5 是具有不同  $MgF_2$  添加剂含量的一系列示范性  $Y_{2.91}Ce_{0.09}Al_5O_{12}$  磷光体的发射光谱,所述发射光谱是通过用蓝色 LED 激发磷光体获得;

[0019] 图 6 是在蓝色 LED 激发下具有不同  $MgF_2$  添加剂浓度的一系列示范性  $Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al_5O_{12}$  磷光体的规范化发射光谱;

[0020] 图 7 是在蓝色 LED 激发下具有不同  $MgF_2$  添加剂的  $Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al_5O_{12}$  磷光体的发射光谱;

[0021] 图 8 是在蓝色 LED 激发下具有不同  $MgF_2$  添加剂的  $Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al_5O_{12}$  磷光体的规范化

发射光谱；结果显示利用一定量的  $\text{MgF}_2$  添加剂使  $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  的发射峰移位到短波长，且  $\text{MgF}_2$  添加剂的量越大，发射峰波长越短；

[0022] 图 9 是具有 5wt% $\text{MgF}_2$  和 5wt% $\text{SrF}_2$  添加剂的  $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  磷光体的规范化发射光谱，其中所述磷光体已利用蓝色 LED 激发；将结果与不含卤化盐作为添加剂的对照试样相比较；结果说明利用  $\text{MgF}_2$  合成化合物使发射峰移位到比利用  $\text{SrF}_2$  合成化合物所获得为短的波长；

[0023] 图 10 显示一系列示范性  $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  磷光体的发射波长如何随  $\text{SrF}_2$  添加剂浓度增大而减小；

[0024] 图 11 是具有不同  $\text{MgF}_2$  添加剂浓度的一系列示范性  $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  磷光体的规范化激发光谱，其显示当  $\text{MgF}_2$  添加剂浓度增大时，激发光谱变的更窄；

[0025] 图 12 显示具有 5wt% $\text{MgF}_2$  添加剂的示范性  $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  磷光体的温度依赖性；

[0026] 图 13 显示包括示范性的以石榴石为主的发绿光磷光体的白色 LED 的光谱，所述发绿光磷光体具有式  $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  和 5wt% $\text{SrF}_2$  添加剂；所述白色 LED 还包括具有式  $(\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$  的红色磷光体，且当用发射蓝光的  $\text{InGaN}$  LED 激发绿色和红色磷光体二者时，所得白光具有色彩性质  $\text{CIE } x=0.24$  和  $\text{CIE } y=0.20$ ；

[0027] 图 14 是具有以下组份的白色 LED 的光谱：蓝色  $\text{InGaN}$  LED、具有 3wt% 或 5wt% 添加剂且具有式  $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  的绿色石榴石、具有式  $(\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$  的红色氮化物或具有式  $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  的硅酸盐，其中白光具有色彩坐标  $\text{CIE } (x=0.3, y=0.3)$ ；且

[0028] 图 15 是图 14 的白色 LED 系统的光谱，在此情况下是在 3,000K 下测量。

## 具体实施方式

[0029] 经稀土金属铈激活的钇铝石榴石化合物 ( $\text{YAG}:\text{Ce}$ ) 是磷光体材料的一种最佳选择，如果所要应用是高功率 LED 照明或非特定的一般性的冷白色照明，那么可制作  $\text{YAG}:\text{Ce}$ 。正如人们所预计，在供应蓝光和激发辐射的 LED 芯片的情形下，且在与芯片结合使用、由芯片激发、与芯片结合使用并供应所得产物光的典型黄色 / 绿色成分的磷光体的情形下，在一般照明中需要高度有效组份。

[0030] 如本揭示内容的前述部分中所论述， $\text{YAG}:\text{Ce}$  已证实具有此所需高效率，具有大于约 95% 的量子效率，且因此改进此数字看起来将是一个艰巨的任务。但此项技术已知 LED 芯片的效率随着发射波长的减小而增大，且因此无论如何，在理论上看来，如果与在较短波长下发射的 LED 芯片配对的磷光体可由较短波长激发，那么将增强一般照明系统的效率。不幸地的是，伴随此策略的问题在于当  $\text{YAG}:\text{Ce}$  磷光体的蓝色激发辐射的波长降到低于约 460nm 的程度时，其发射效率会减小。

[0031] 当然，此反应是  $\text{YAG}:\text{Ce}$  实际上应仅与发射波长不小于约 450nm 到 460nm 的 LED 芯片配对的情形。但此项技术中也已知，磷光体的激发辐射的光子能强烈地取决于围绕激活剂阳离子（铈）的阴离子多面体的结构（在此情形下包含氧原子）。因此断定，如果以石榴石为主的磷光体的激发范围可相对于  $\text{YAG}:\text{Ce}$  磷光体朝向较短波长延伸，那么可增强系统的效率。由此，本发明的目的包括改变此阴离子多面体的结构和性质以使磷光体“希望”看到的激发范围移位到比传统  $\text{YAG}:\text{Ce}$  短的波长，与此同时维持（或甚至改进）石榴石所展示的优良性质。

[0032] 本发明将分成以下部分：首先，将给出本发明的绿色石榴石的化学描述（化学计量式），之后简单描述可能的合成方法。然后，将论述本发明的绿色石榴石的结构以及其与实验数据的关系，所述实验数据包含在纳入某些卤素掺杂剂时的波长和光致发光变化。最后，将利用示范性数据呈现这些绿色石榴石可在白光照明和背光应用中所起的作用。

#### [0033] 本发明的绿色石榴石的化学描述

[0034] 本发明的发绿光石榴石含有碱土金属和卤素两种成分。这些掺杂剂用于实现所要光电发射强度和光谱性质，而事实是碱土金属和卤素的同时取代提供一种自给式电荷平衡的事实也是偶然发生的。另外，可存在与晶胞大小的总体变化有关的其它有利补偿：用 Lu 取代 Y 可能趋向于扩大晶胞的大小，而用碱土金属取代 Y（在一些情形下，以任何比率）可出现相反效应，且用卤素取代氧也是如此。

[0035] 存在若干方式来阐述本发明磷光体的式。在一个实施例中，掺杂铈的以石榴石为主的发黄光到绿光磷光体可由式  $(Lu_{1-a-b-c}Y_dTb_bA_c)_3(Al_{1-d}B_d)_5(O_{1-e}C_e)_{12}:Ce, Eu$  表示，其中 A 选自由 Mg、Sr、Ca 和 Ba 组成的群组；B 选自由 Ga 和 In 组成的群组；C 选自由 F、Cl 和 Br 组成的群组； $0 \leq a \leq 1$ ； $0 \leq b \leq 1$ ； $0 < c \leq 0.5$ ； $0 \leq d \leq 1$ ；且  $0 < e \leq 0.2$ 。单独或组合使用的“A”元素可为碱土元素 Mg、Sr、Ca 和 Ba 中的任一者，其极有效地使波长移位到较短值。这些化合物在本发明中将称为“以卤化的 LAG 为主”的石榴石。

[0036] 在替代实施例中，本发明的绿色石榴石可由式  $(Y, Lu, A)_x(Al)_5(O, F, Cl)_{12+(3/2)x}$  表示；限制条件为 x 不等于 3，且在约 2.5 到约 3.5 的范围内。如在此部分中所述的第一式中，A 选自由 Mg、Sr、Ca 和 Ba 组成的群组，且相对于钇和镱的总量，化学计量含量在大于等于 0 到约 0.5 的范围内。钇和镱可彼此互换。这些化合物在本发明中可统称为以 YAG 和 LAG 为主的“非整数化学计量化合物”。

[0037] 在替代实施例中，本发明的以石榴石为主的发绿光磷光体可由式  $(Y, A)_3(Al, B)_5(O, C)_{12}:Ce^{3+}$  阐述，其中 A 是 Tb、Gd、Sm、La、Lu、Sr、Ca 和 Mg 中的至少一者，包括这些元素的组合，其中这些元素对 Y 的取代量以化学计量方式在约 0.1% 到约 100% 范围内。B 是 Si、Ge、B、P 和 Ga 中的至少一者，包括其组合，且这些元素以在约 0.1% 到约 100% 化学计量范围内的量取代 Al。C 是 F、Cl、N 和 S 中的至少一者，包括其组合，且以在约 0.1% 到约 100% 化学计量范围内的量取代氧。

[0038] 在替代实施例中，本发明的以石榴石为主的发绿光磷光体可由式  $(Y_{1-x}Ba_x)_3Al_5(O_{1-y}C_y)_{12}:Ce^{3+}$  阐述，其中 x 和 y 各自在约 0.001 到约 0.2 的范围内。在此实施例的变化形式中，以石榴石为主的磷光体可由式  $(Y_{1-x}Ba_x)_zAl_5(O_{1-y}C_y)_{12+(3/2)z}:Ce^{3+}$  表示，其中在此实施例中 z 不等于 3，且在约 2.5 到约 3.5 的范围内。在这些实施例中，当构成元素为钇、钡、铝、氧和氟时，磷光体由波长在约 440nm 到约 470nm 范围内的辐射激发，且展现在约 540nm 到约 560nm 范围内的峰值发射波长。

#### [0039] 合成

[0040] 可使用许多方法来合成本发明的以石榴石为主的发绿光磷光体，其包括固态反应机制以及液体混合技术二者。液体混合包括例如共沉淀和溶胶-凝胶技术等方法。

[0041] 一个制备实施例包括固态反应机制，其包含以下步骤：

[0042] (a) 组合所要量的起始材料  $CeO_2$ 、 $Y_2O_3$ 、镱盐（包括镱的硝酸盐、碳酸盐、卤化物和/或氧化物）和  $M^{2+}X_2$ （其中 M 是选自由 Mg、Sr、Ca 和 Ba 组成的群组的二价碱土金属，且 X 是

选自由 F 和 Cl 组成的群组的卤素), 以形成起始粉末的混合物;

[0043] (b) 使用任一常规方法(例如球磨)干式混合来自步骤(a)的起始粉末的混合物, 且使用球磨的典型混合时间大于约 2 小时(在一个实施例中约 8 小时);

[0044] (c) 将来自步骤(b)的混合起始粉末在约 1400°C 到约 1600°C 的温度下在还原气氛(此气氛的目的是还原以氨为主的化合物)中烧约 6 小时到约 12 小时;

[0045] (d) 粉碎来自步骤(c)的烧约产物, 并用水将其洗涤; 和

[0046] (e) 干燥来自步骤(d)的洗涤产物, 其中干燥条件可为在约 150°C 的温度下约 12 小时的时间。

[0047] 本发明的石榴石也可通过液体混合技术合成。使用共沉淀合成具有式  $\text{Lu}_{2.985}\text{Ce}_{0.015}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  的非卤化 LAG 化合物的实例已由利 H. -L. (H. -L. Li) 等人阐述于标题为“通过共沉淀途径制造掺杂铈的透明镨铝石榴石陶瓷 (Fabrication of Transparent Cerium-Doped Lutetium Aluminum Garnet Ceramics by Co-Precipitation Routes)”的论文, 美国陶瓷学会会志 (J. Am. Ceram. Soc.) 89[7]2356-2358 (2006) 中。这些非卤化 LAG 化合物不含碱土金属成分。论文的全文并入本文中, 因为预计类似共沉淀方法可用于产生本发明具有碱土金属成分的卤化 LAG。

[0048] 使用溶胶-凝胶技术合成卤化 YAG 化合物的实例已阐述于 E. 麦克法兰 (E. McFarland) 等人 (美国赛美科技 (Symyx Technologies)) 标题为“磷光体材料 (Phosphor materials)”的美国专利第 6, 013, 199 号中。这些(可能地)卤化 YAG 化合物不含碱土金属成分。此专利的全文并入本文中, 因为预计类似溶胶-凝胶方法可用于产生本发明具有碱土金属成分的卤化 YAG 化合物。

[0049] 图 1 显示具有不同  $\text{MgF}_2$  添加剂浓度且经由上述固态机制合成的示范性  $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  磷光体的 SEM 形貌。扫描电子显微镜 (SEM) 所揭示的形貌显示随着  $\text{MgF}_2$  添加剂的量增大, 粒径变得更大且更均匀。

[0050] 本发明的绿色石榴石的晶体结构

[0051] 本发明的绿色石榴石的晶体结构与钇铝石榴石  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  的晶体结构相同, 且与此充分研究的 YAG 化合物一样, 本发明的石榴石属于  $\text{Ia}3\text{d}$  空间群 (编号 230)。关于 YAG 的此空间群已由 Y. 库鲁 (Y. Kuru) 等人阐述于标题为“作为 Ca 和 Si 的清除剂的钇铝石榴石 (Yttrium Aluminum Garnet as a Scavenger for Ca and Si)”的论文, 美国陶瓷学会会志 (J. Am. Ceram. Soc.) 91[11]3663-3667 (2008) 中。如 Y. 库鲁 (Y. Kuru) 等人所阐述, YAG 具有由 160 个原子 (8 个式单位)/单位晶胞组成的复晶体, 其中  $\text{Y}^{3+}$  占据多重度 24、威科夫 (Wyckoff) 字母“c”和位点对称性 2. 22 的位置, 且  $\text{O}^{2-}$  原子占据多重度 96、威科夫字母“h”和位点对称性 1 的位置。 $\text{Al}^{3+}$  离子中的两者位于八面体 16(a) 位置上, 而剩余三个  $\text{Al}^{3+}$  离子位于四面体 24(d) 位点上。

[0052] YAG 晶胞的晶格参数为  $a=b=c=1.2008\text{nm}$ , 且  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。然而用镨取代钇预计扩展晶胞的大小, 预计不改变晶胞轴之间的角度, 且材料将保留其立方特征。

[0053] 图 2 显示具有不同  $\text{MgF}_2$  添加剂浓度的一系列示范性  $\text{Y}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  磷光体的 x 射线衍射 (XRD) 图案, 其显示碱土金属和卤素 ( $\text{MgF}_2$ ) 组份的添加如何使高角度衍射峰移位到较高  $2\theta$  值。此意味着晶格常数相对于没有碱土金属/卤素的 YAG 组份变小, 且进一步指示  $\text{Mg}^{2+}$  被纳入到晶格中, 占据  $\text{Y}^{3+}$  位置。

[0054] 图 3 以类似于图 2 的方式显示一系列示范性磷光体的 x 射线衍射 (XRD) 图案, 只不过此时化合物系列是具有不同  $\text{MgF}_2$  添加剂浓度的  $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  磷光体, 其中研究以镨为主的化合物而不是以钆为主的化合物。

[0055] 图 4 显示具有 5wt% $\text{MgF}_2$  和 5wt% $\text{SrF}_2$  添加剂的一系列示范性  $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  磷光体的 x 射线衍射 (XRD) 图案: 此实验显示 Mg 成分与 Sr 成分的比较。数据显示在  $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  晶格中具有  $\text{MgF}_2$  添加剂的情况下, 高角度衍射峰移动到较大  $2\theta$  值, 此意味着晶格常数变小。或者, 在具有  $\text{SrF}_2$  添加剂的情况下, 高角度衍射峰移动到较小  $2\theta$  值, 此意味着晶格常数增大。所属领域的技术人员应了解,  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Sr}^{2+}$  二者都纳入到  $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  晶格中并占据  $\text{Lu}^{3+}$  位置。这些峰发生位置移位是因为离子半径为  $0.72 \text{ \AA}$  的  $\text{Mg}^{2+}$  小于  $\text{Lu}^{3+}$  ( $0.86 \text{ \AA}$ ), 而  $\text{Sr}^{2+}$  ( $1.18 \text{ \AA}$ ) 大于  $\text{Lu}^{3+}$ 。

#### [0056] 碱土金属和卤素对光学性质的影响的机制

[0057] 在本发明的一个实施例中,  $\text{Ce}^{3+}$  是以石榴石为主的磷光体中的发光激活剂。  $\text{Ce}^{3+}$  离子的 4f 与 5d 能级之间的跃迁对应于用蓝光激发磷光体; 来自磷光体的绿光发射是相同的电子跃迁的结果。在石榴石结构中,  $\text{Ce}^{3+}$  位于由具有六个氧离子的多阴离子结构形成的八面体位点的中心。所属领域的技术人员应了解, 根据晶体场理论, 周围的阴离子 ( 其也阐述为配体 ) 诱发中心阳离子的 5d 电子上的静电势。5d 能级分裂是  $10Dq$ , 其中已知  $Dq$  取决于特定配体物质。从光谱化学系列可观察到卤化物的  $Dq$  小于氧的  $Dq$ , 且因此断定, 当氧离子由卤离子替代时,  $Dq$  将相应地减小。

[0058] 此暗示带隙能量 ( 也就是说, 4f 与 5d 电子能级之间的能量差 ) 将因在围绕激活剂离子的多阴离子笼中氧离子被卤离子取代而增大。这就是为何发射峰因卤素取代而移位到较短波长的原因。同时, 在形成八面体位点的氧多阴离子结构中引入卤离子的情况下, 相应阳离子也可替代一部分 Lu/Y 含量。如果替代 Lu/Y 的阳离子是较小阳离子, 那么结果将是发射峰朝向光谱的蓝色端移位。所发射的光将具有比原本将出现的波长短的波长。相比之下, 如果替代 Lu/Y 的阳离子是较大阳离子 ( 例如 Sr 或 Ba ), 那么结果将是发射峰朝向光谱的红色端移位。在此情形下, 所发射的光将具有较长波长。

[0059] 与卤化物的效应相结合, 如果需要蓝移, 那么 Mg 作为碱土金属取代物将是比 Sr 好的选择, 且此将以实验方式显示于本发明的以下部分中。还已知 LAG 发射峰由于自旋轨道耦合而为双重峰。由于发生蓝移, 具有较短波长的发射偏移且其强度相应地增大。此趋势不仅有助于发射的蓝移, 而且还增强光致发光。

[0060] 图 5 是具有不同  $\text{MgF}_2$  添加剂含量的一系列示范性  $\text{Y}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  磷光体的发射光谱, 所述发射光谱是通过用蓝色 LED 激发磷光体获得。此数据显示随着  $\text{MgF}_2$  的量增大, 光致发光强度增大且峰值发射波长移位到较短值。尽管在图 5 上未显示, 但本发明者具有关于将 5wt% $\text{BaF}_2$  添加到起始粉末中的数据: 此磷光体显示光致发光强度相对于三种含镁磷光体显著增大, 且峰值发射波长与 1wt% 试样的峰值发射波长大致相同。

[0061] 图 5 的数据的规范化形式显示于图 6 中。图 6 是在蓝色 LED 激发下具有不同  $\text{MgF}_2$  添加剂浓度的同一系列示范性  $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  磷光体的规范化发射光谱, 但其中将光致发光强度规范化成单一值以突出  $\text{Y}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  的发射峰随着  $\text{MgF}_2$  添加剂的量增大而移位到短波长。  $\text{MgF}_2$  添加剂的量越大, 那么发射峰波长越短。此趋势与由  $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  磷光体所证实的相同, 如下文将证实。

[0062] 图 7 是具有不同  $\text{MgF}_2$  添加剂含量的一系列示范性  $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  磷光体的发射光谱,所述发射光谱是通过用蓝色 LED 激发磷光体获得。此数据类似于图 5 的数据,只不过研究以镱为主而不是以铈为主的化合物。与铈数据一样,镱的此数据显示发射波长的位移的类似趋势,但光致发光强度的彼等趋势可能并不类似。

[0063] 图 7 的  $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  发射光谱已经规范化以着重于添加卤素盐对峰值发射波长的影响;数据的规范化形式展示于图 8 中。如在铈情形下,随着  $\text{MgF}_2$  添加剂的量增大,峰值发射移位到较短波长;也就是说,  $\text{MgF}_2$  添加剂的量越大,发射峰波长越短。当  $\text{MgF}_2$  添加剂的量从 0 (无添加剂) 增大到约 5wt% 添加剂时,观察到波长移位的量为约 40nm;从约 550nm 移位到约 510nm。

[0064] 图 5 到 8 中的每一图将其各自光谱绘制成具有增大添加剂浓度的一系列磷光体组合物,以无添加剂开始且以 5wt% 的所述系列的最高浓度结束。为着重于  $\text{SrF}_2$  添加剂与  $\text{MgF}_2$  添加剂的比较;也就是说,具有 Sr 碱土金属和氟含量的磷光体与具有 Mg 碱土金属和氟含量的磷光体,所述磷光体已一起绘制于图 9 中:无添加剂的磷光体、具有 5wt% $\text{SrF}_2$  的磷光体和具有 5wt% $\text{MgF}_2$  的磷光体。磷光体是以试样  $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  为主。

[0065] 图 9 中的发射光谱数据已经规范化以更好地突出由于纳入卤素和碱土金属而对光学性质所产生的效应。在用蓝色 LED 激发时,结果说明在添加  $\text{MgF}_2$  和  $\text{SrF}_2$  的情况下,发射峰移位到较短波长。无添加剂的  $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  试样显示峰值发射波长为约 550nm;具有 5wt% $\text{SrF}_2$  添加剂的峰值发射波长移位到约 535nm,且具有 5wt% $\text{MgF}_2$  添加剂的波长甚至进一步移位到约 510nm。

[0066] 图 10 显示一系列示范性  $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  磷光体的发射波长如何随着  $\text{SrF}_2$  添加剂的浓度增大而减小。已绘制峰值发射波长随  $\text{SrF}_2$  添加剂的量变化;测试具有 1wt%、2wt%、3wt% 和 5wt% 的  $\text{SrF}_2$  添加剂含量的试样。结果显示对于 1wt% 和 2wt% 试样,峰值发射波长大约相同,波长为约 535nm;随着  $\text{SrF}_2$  添加剂增大到 3wt%,峰值发射波长减小到约 533nm。随着  $\text{SrF}_2$  添加剂进一步增大到 5wt%,峰波长急剧下降到约 524nm。

#### [0067] 激发光谱和温度依赖性

[0068] 图 11 是具有不同  $\text{MgF}_2$  添加剂浓度的一系列示范性  $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  磷光体的规范化激发光谱,其显示当  $\text{MgF}_2$  添加剂浓度增大时,激发光谱变得更窄。数据显示本发明的绿色石榴石展现超过磷光体可被激发的宽波长带,在约 380nm 到约 480nm 范围内。

[0069] 本发明的石榴石磷光体的热稳定性由具有 5wt% $\text{MgF}_2$  添加剂的含镱化合物  $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  示范;在图 12 中将其热稳定性与市售磷光体  $\text{Ce}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  相比较。可观察到  $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  化合物的热稳定性甚至比 YAG 好。

#### [0070] 背光和白光照明系统应用

[0071] 根据本发明的其它实施例,本发明的绿色石榴石可用于白光照明系统(通常称为“白色 LED”)中和用于显示器应用的背光配置中。此白光照明系统包含经配置以发射波长大于约 280nm 的辐射的辐射源;和掺杂卤阴离子的绿色石榴石磷光体,所述磷光体经配置以吸收至少一部分来自所述辐射源的辐射并发射峰波长在 480nm 到约 650nm 范围内的光。

[0072] 图 13 显示白色 LED 的光谱,所述白色 LED 包括具有式  $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  且具有 5wt. % $\text{SrF}_2$  添加剂的示范性以石榴石为主的发绿光磷光体。此白色 LED 进一步包括具有式  $(\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$  的红色磷光体。当用发射蓝光的 InGaN LED 激发绿色石榴石和红色

氮化物磷光体二者时,所得白光展示色彩坐标 CIE  $x=0.24$  和 CIE  $y=0.20$ 。图 13 中的试样含有黄色-绿色硅酸盐。

[0073] 图 14 是具有以下组份的白色 LED 的光谱:蓝色 InGaN LED,具有 3wt% 或 5wt% 添加剂且具有式  $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  的绿色石榴石,具有式  $(\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$  的红色氮化物或具有式  $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  的硅酸盐,其中白光具有色彩坐标 CIE ( $x=0.3, y=0.3$ )。显示最明显双重峰的试样是标记“EG3261+R640”者,其中 EG3261 标识代表与在约 640nm 下发射的红色 R640  $(\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$  磷光体组合的  $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  磷光体。标记 LAG (3wt%MgF<sub>2</sub>)+R640 和 LAG (5wt%SrF<sub>2</sub>)+R640 的两个峰证实更均匀发射在 500nm 到 650nm 波长范围内的感知白光,这是此项技术所要的特性。

[0074] 图 15 是图 14 的白色 LED 系统的光谱,在此情况下是在 3,000K 下测量。

[0075] 在本发明的实施例中,可与绿色石榴石结合使用的红色氮化物可具有通式  $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ ,其中红色氮化物可进一步包含任选卤素,且其中红色氮化物磷光体中的氧杂质含量可小于等于约 2 重量%。

#### [0076] 呈表形式的光学和物理数据

[0077] 示范性数据的概述列示于以下两个表中。表 1 是具有三种不同 MgF<sub>2</sub> 添加剂含量的以  $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  为主的磷光体的测试结果。表 2 列示具有四种不同 SrF<sub>2</sub> 添加剂的以  $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  为主的化合物的测试结果。这些结果概述并确认  $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  中的 MgF<sub>2</sub> 和 SrF<sub>2</sub> 添加剂使发射峰波长移位到较短波长,其中发射强度随 MgF<sub>2</sub> 和 SrF<sub>2</sub> 浓度的增大而增大。粒径也随着 MgF<sub>2</sub> 和 SrF<sub>2</sub> 添加剂浓度的增大而增大。

[0078] 表 1. 具有不同 MgF<sub>2</sub> 添加剂含量的  $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  的测试结果

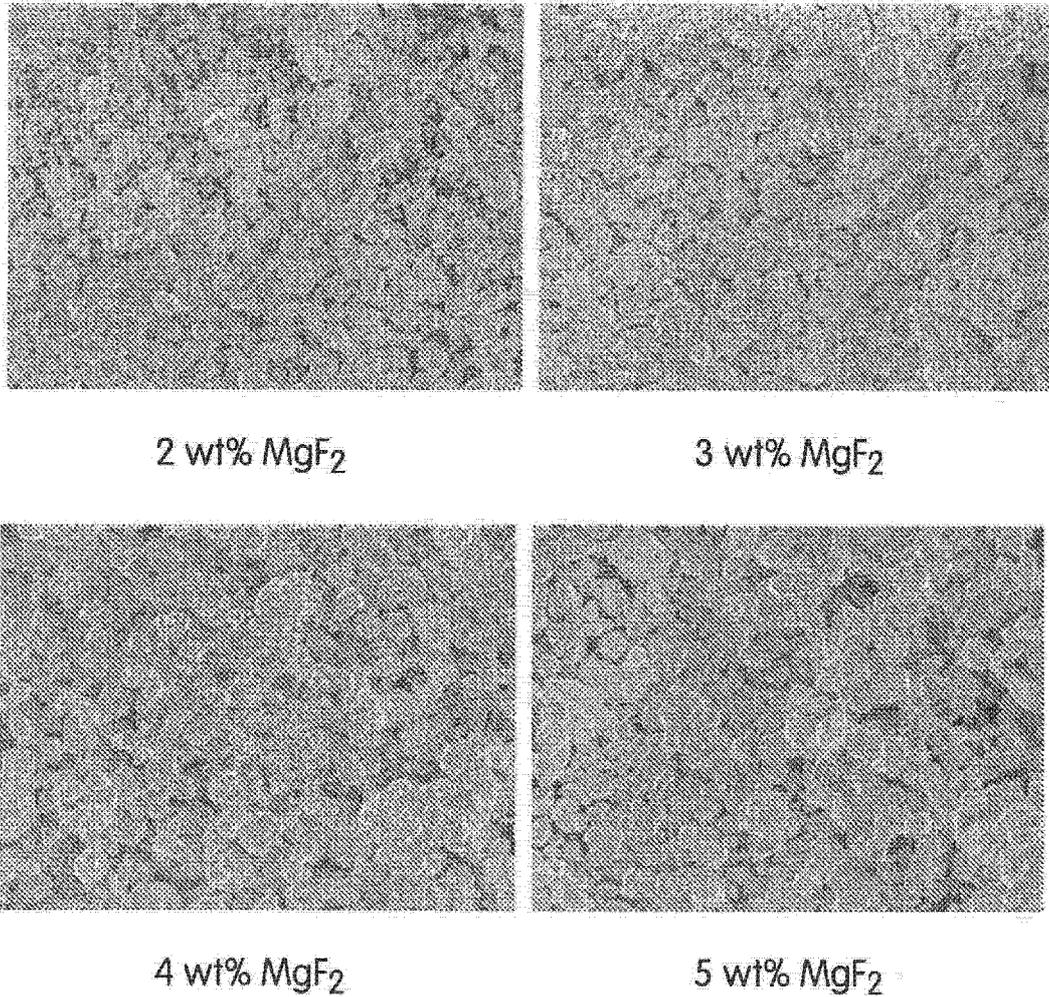
[0079]

MgF <sub>2</sub> (wt%)	CIE x	CIE y	发射峰波长 (nm)	相对强度 (%)	粒径 D50 (um)
1	0.3635	0.5862	526.88	58.04	4.01
2	0.3554	0.5778	529.56	78.47	7.38
3	0.3336	0.5776	514.22	105.13	9.30

[0080] 表 2 具有不同 SrF<sub>2</sub> 添加剂含量的  $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  的测试结果

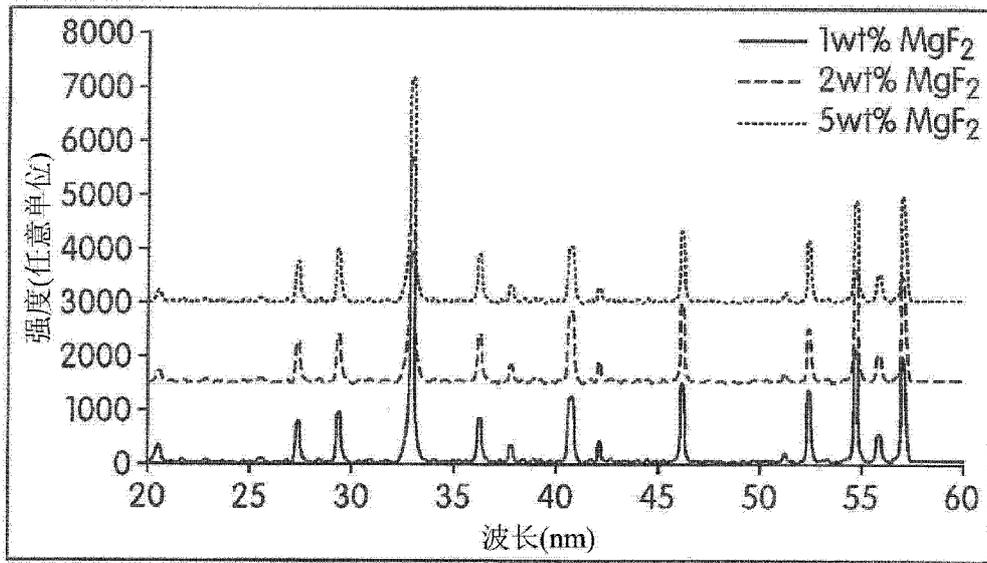
[0081]

SrF <sub>2</sub> (wt%)	CIE x	CIE y	发射峰波长 (nm)	相对强度 (%)	粒径 D50 (um)
1	0.3677	0.5732	534.64	71.65	3.84
2	0.3677	0.5732	534.64	85.82	5.24
3	0.3555	0.5718	532.43	112.40	9.90
5	0.3405	0.5748	523.44	107.67	11.38



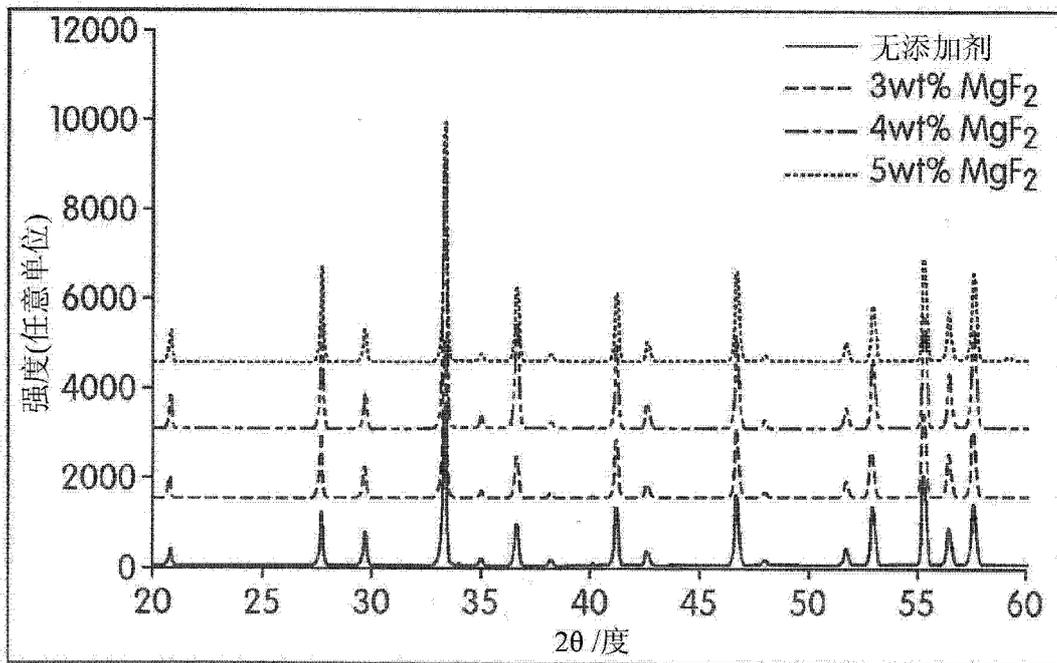
具有不同 MgF<sub>2</sub> 添加剂浓度的 Lu<sub>2.91</sub>Ce<sub>0.09</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>  
的扫描电子显微镜形貌

图 1



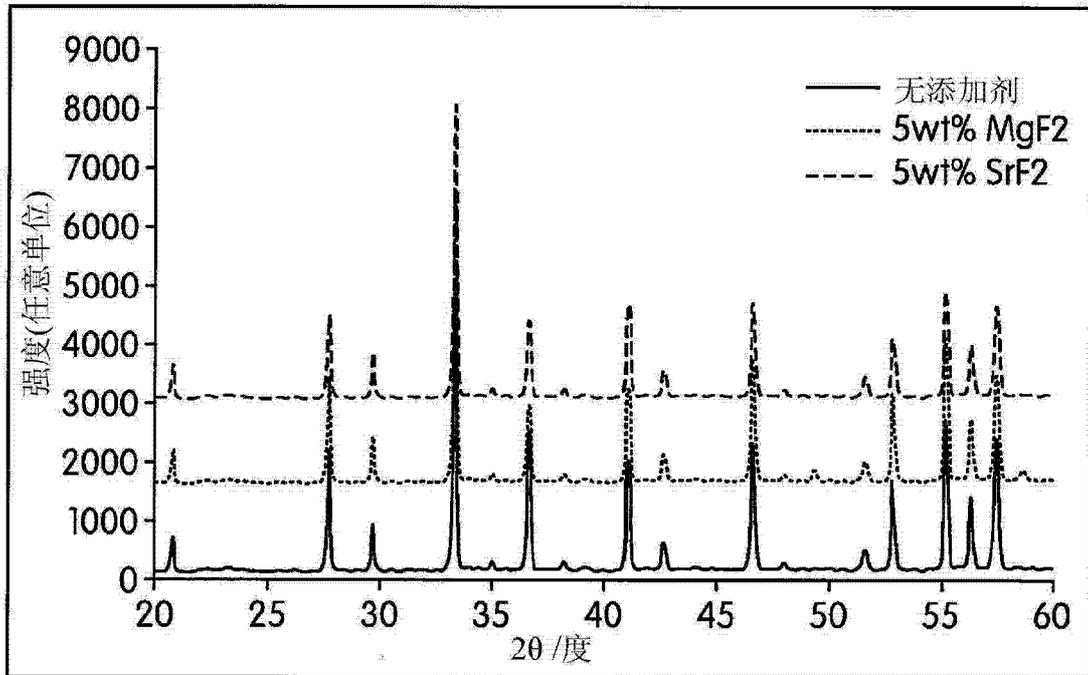
具有不同  $MgF_2$  添加剂浓度的  $Y_{2.91}Ce_{0.09}Al_5O_{12}$  的 x 射线衍射图案

图 2



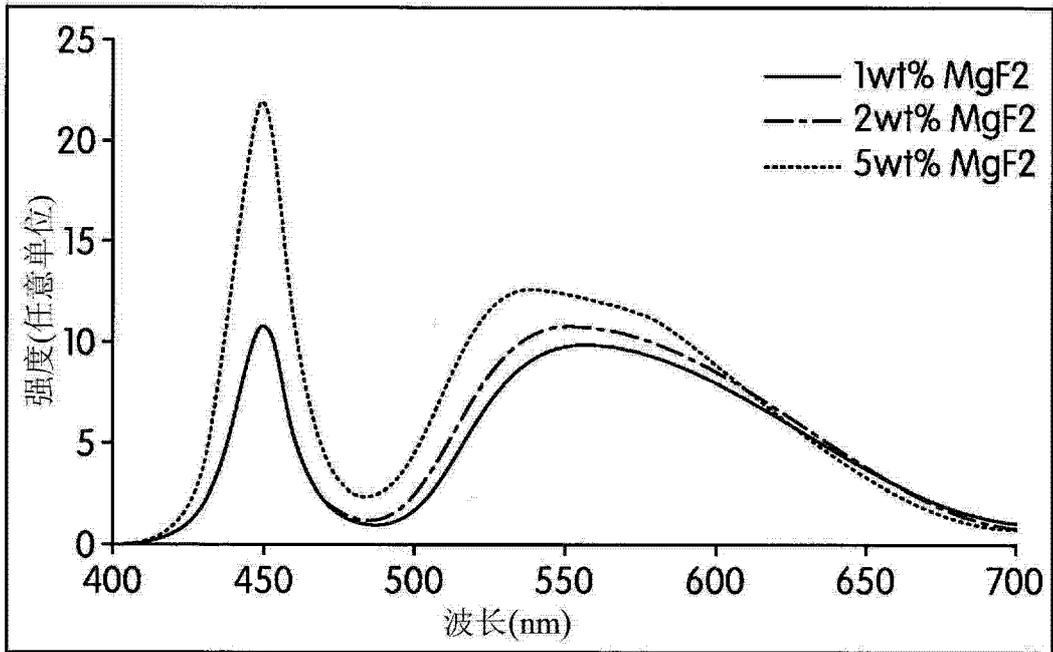
具有不同  $MgF_2$  添加剂浓度的  $Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al_5O_{12}$  的 x 射线衍射图案

图 3



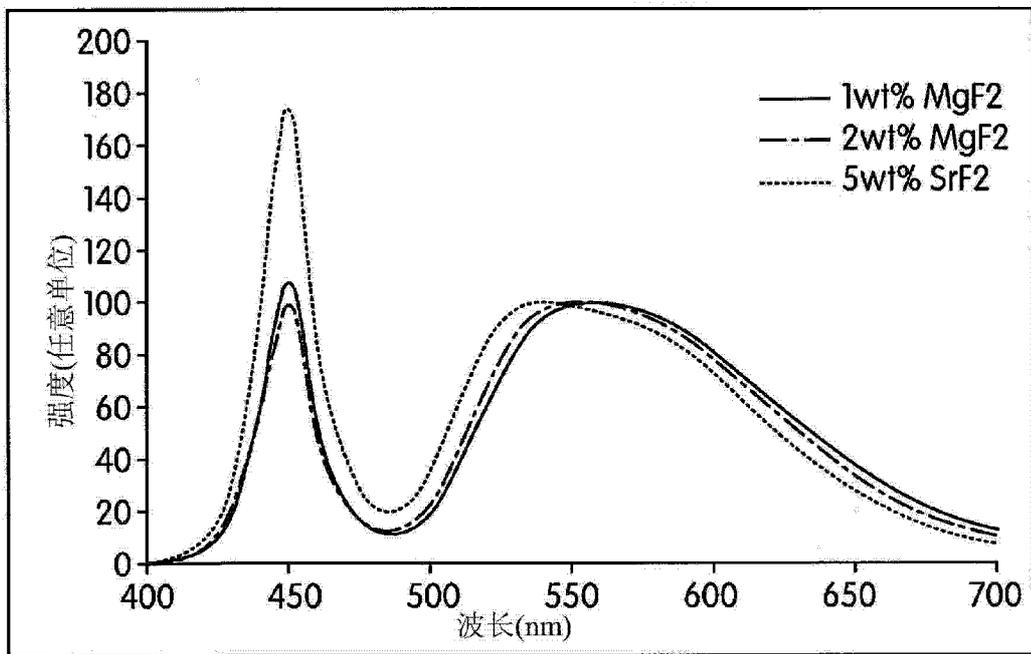
4 具有 5wt% MgF<sub>2</sub> 和 5wt% SrF<sub>2</sub> 添加剂的 Lu<sub>2.91</sub>Ce<sub>0.09</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 的 x 射线衍射图案

图 4



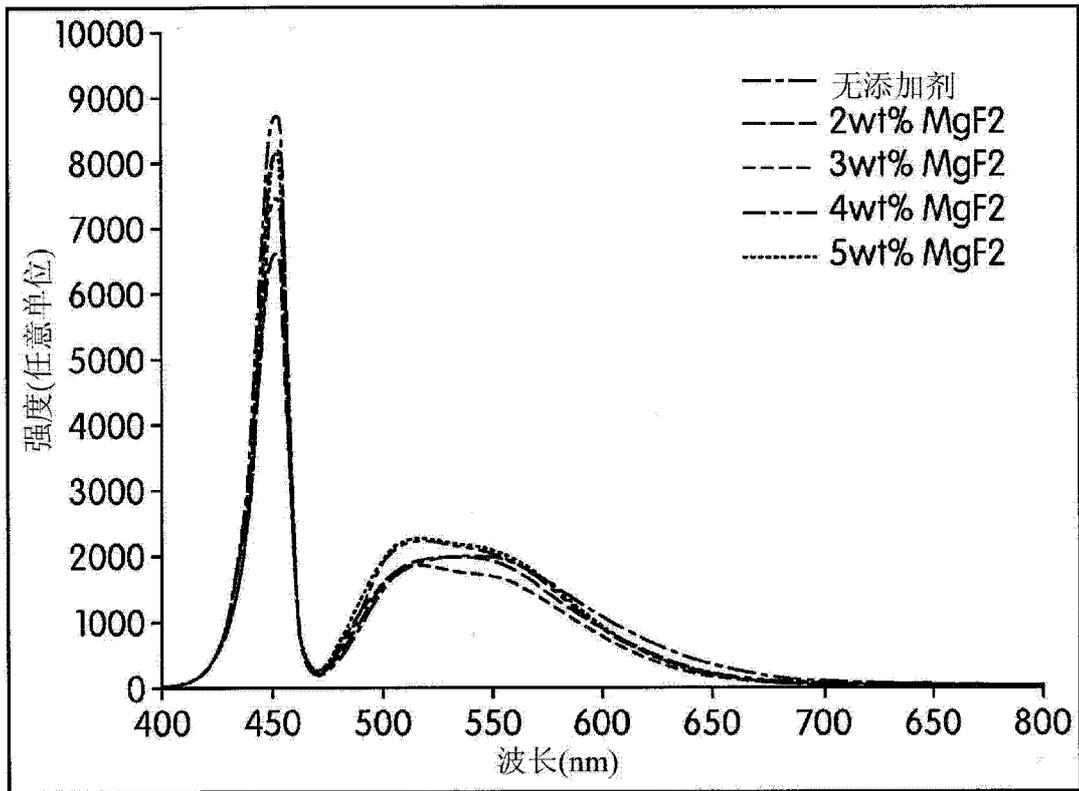
具有不同  $MgF_2$  添加剂浓度的  $Y_{2.91}Ce_{0.09}Al_5O_{12}$  的发射光谱

图 5



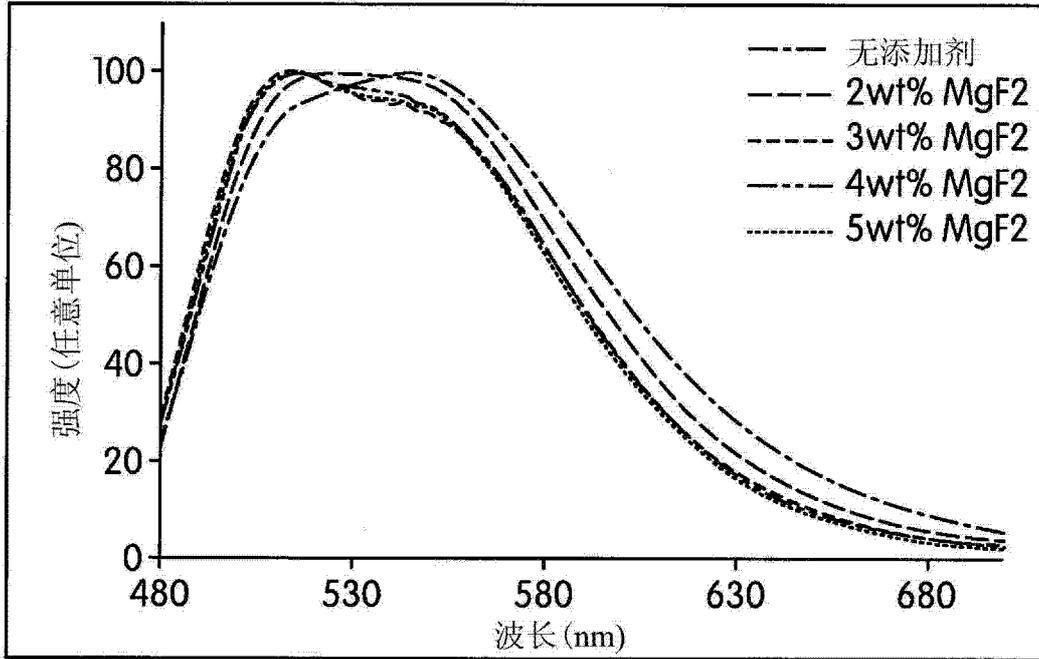
具有不同  $MgF_2$  添加剂浓度的  $Y_{2.91}Ce_{0.09}Al_5O_{12}$  的规范化发射光谱

图 6



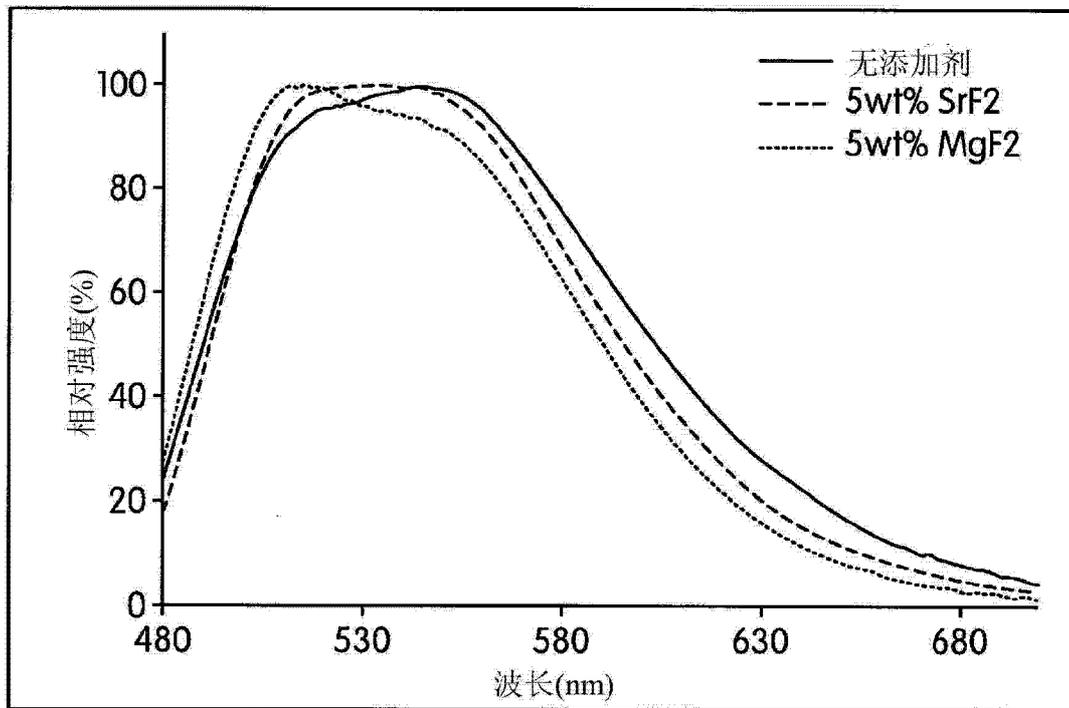
具有不同  $\text{MgF}_2$  添加剂浓度的  $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  的发射光谱

图 7



具有不同  $\text{MgF}_2$  添加剂浓度的  $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  的规范化发射光谱

图 8



具有不同 5wt%  $\text{MgF}_2$  和 5wt%  $\text{SrF}_2$  添加剂的  $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  的规范化发射光谱

图 9

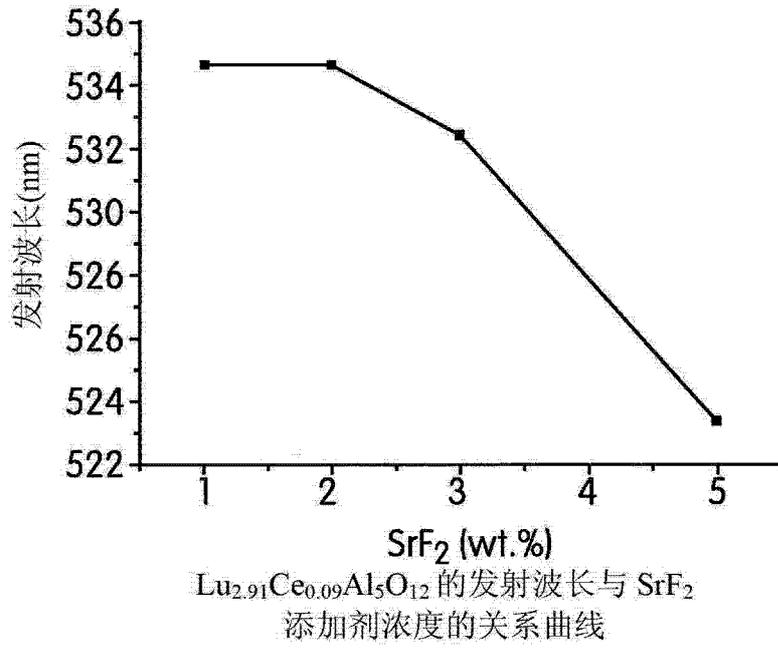
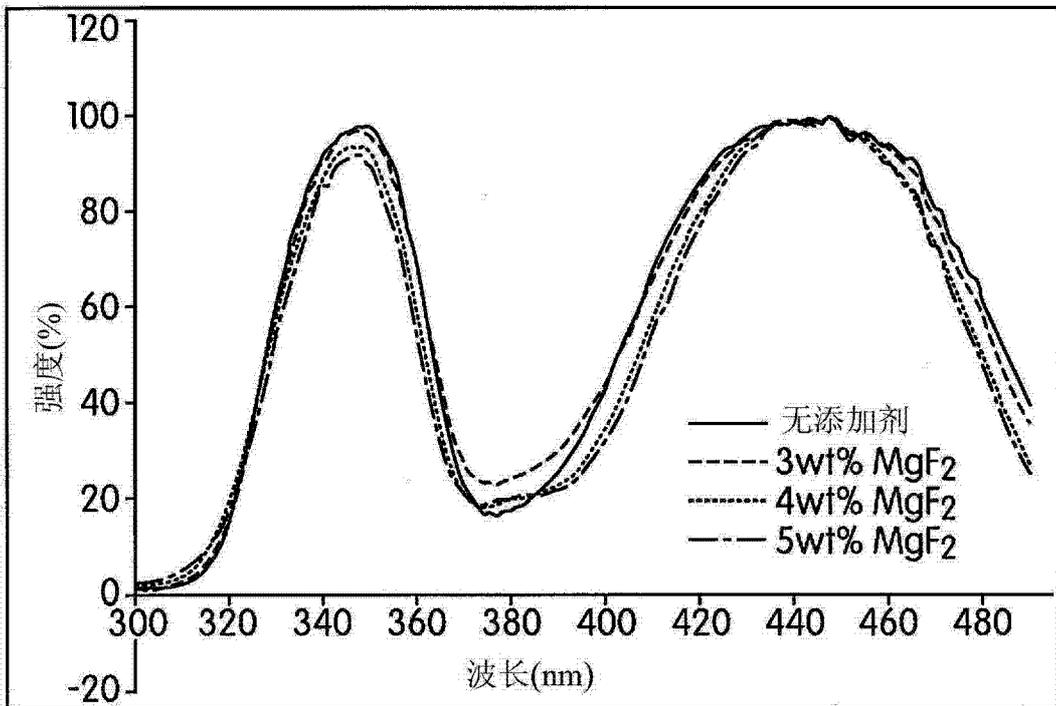
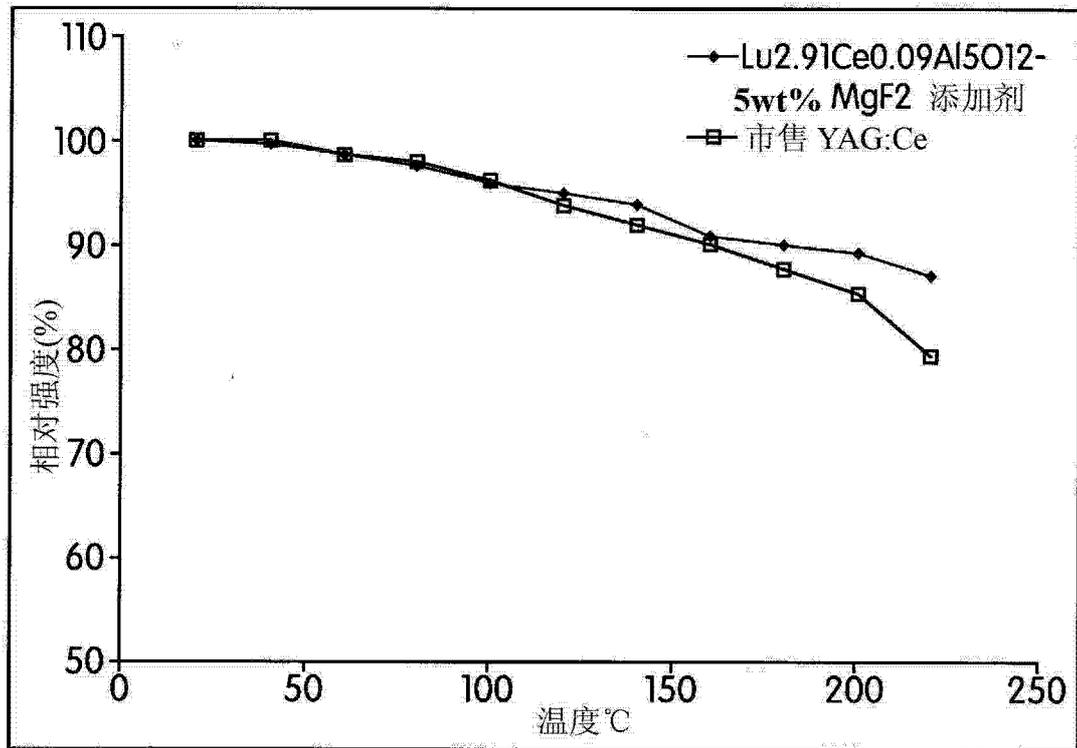


图 10



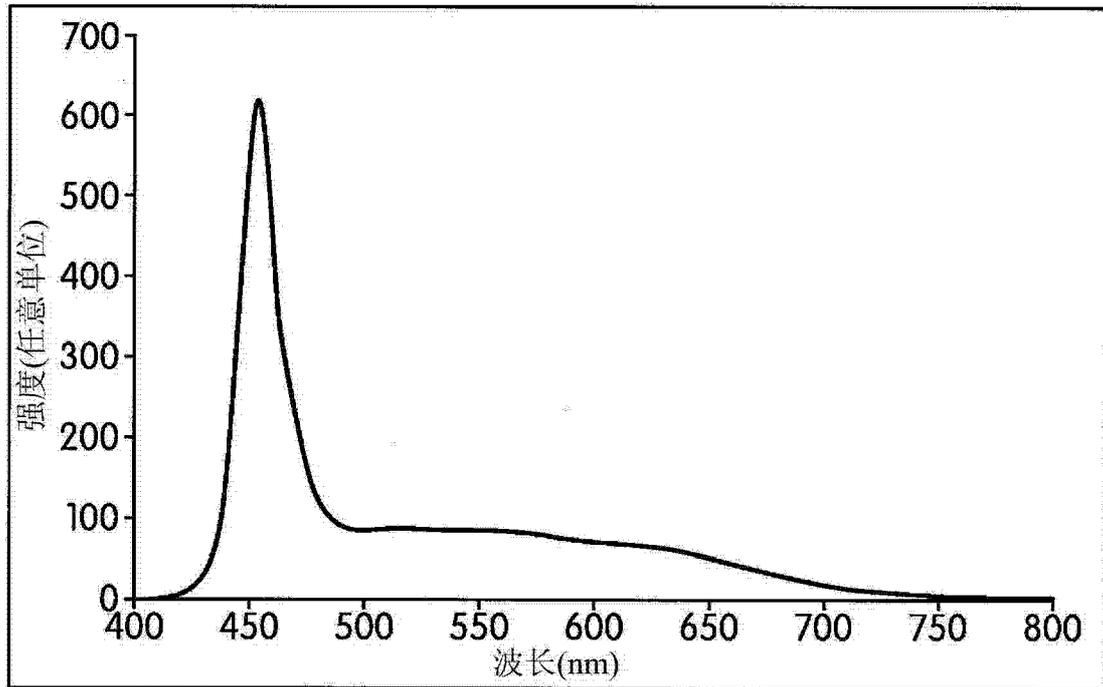
具有不同 MgF<sub>2</sub> 添加剂浓度的 Lu<sub>2.91</sub>Ce<sub>0.09</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 的规范化激发光谱

图 11



具有 5wt% MgF<sub>2</sub> 添加剂的 Lu<sub>2.91</sub>Ce<sub>0.09</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 与市售 Ce: YAG 磷光体相比的温度依赖性

图 12



白色 LED 的光谱，所述白色 LED 含有蓝色 InGaN LED、红色磷光体  $(\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$  和具有 5wt%  $\text{SrF}_2$  添加剂的  $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$

图 13

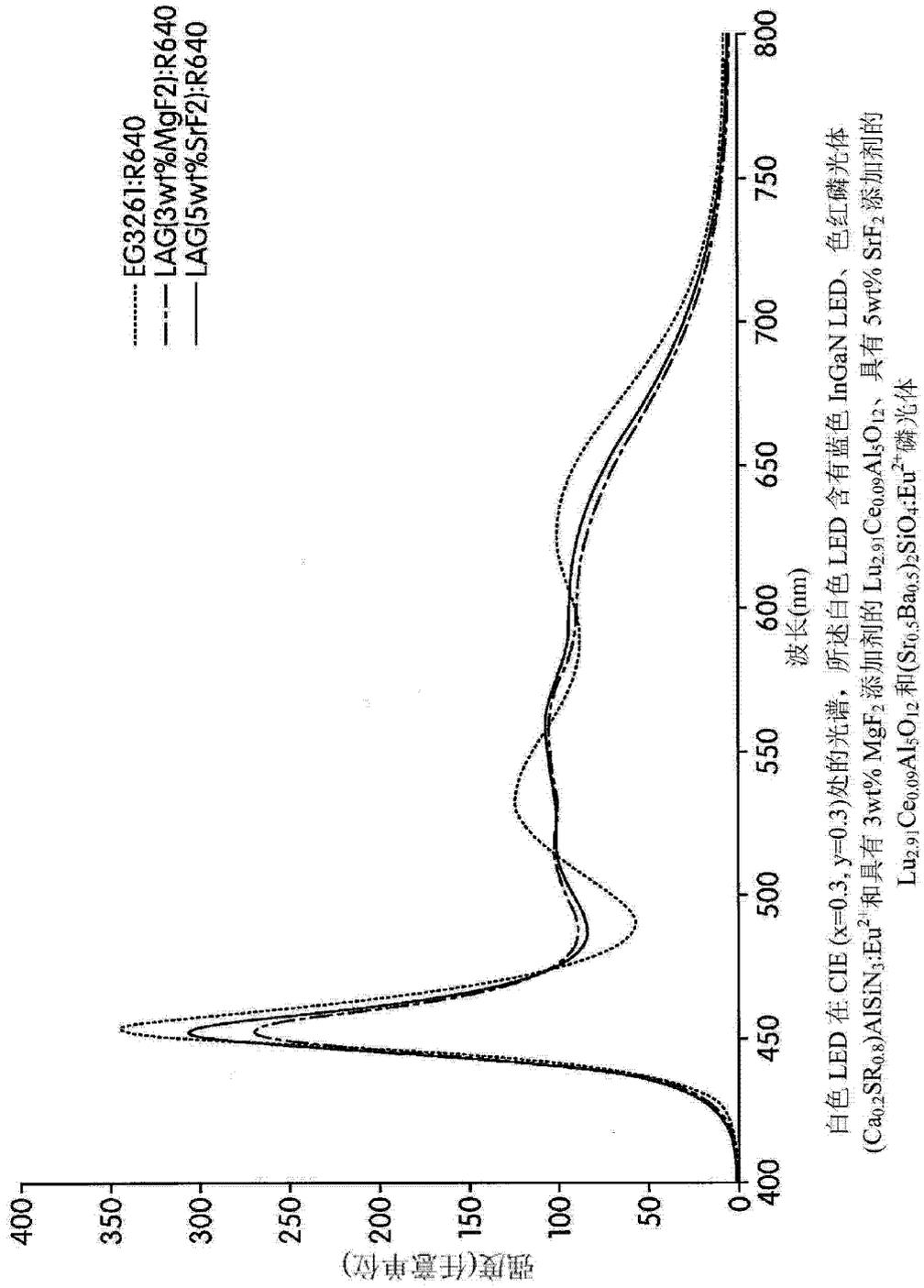


图 14

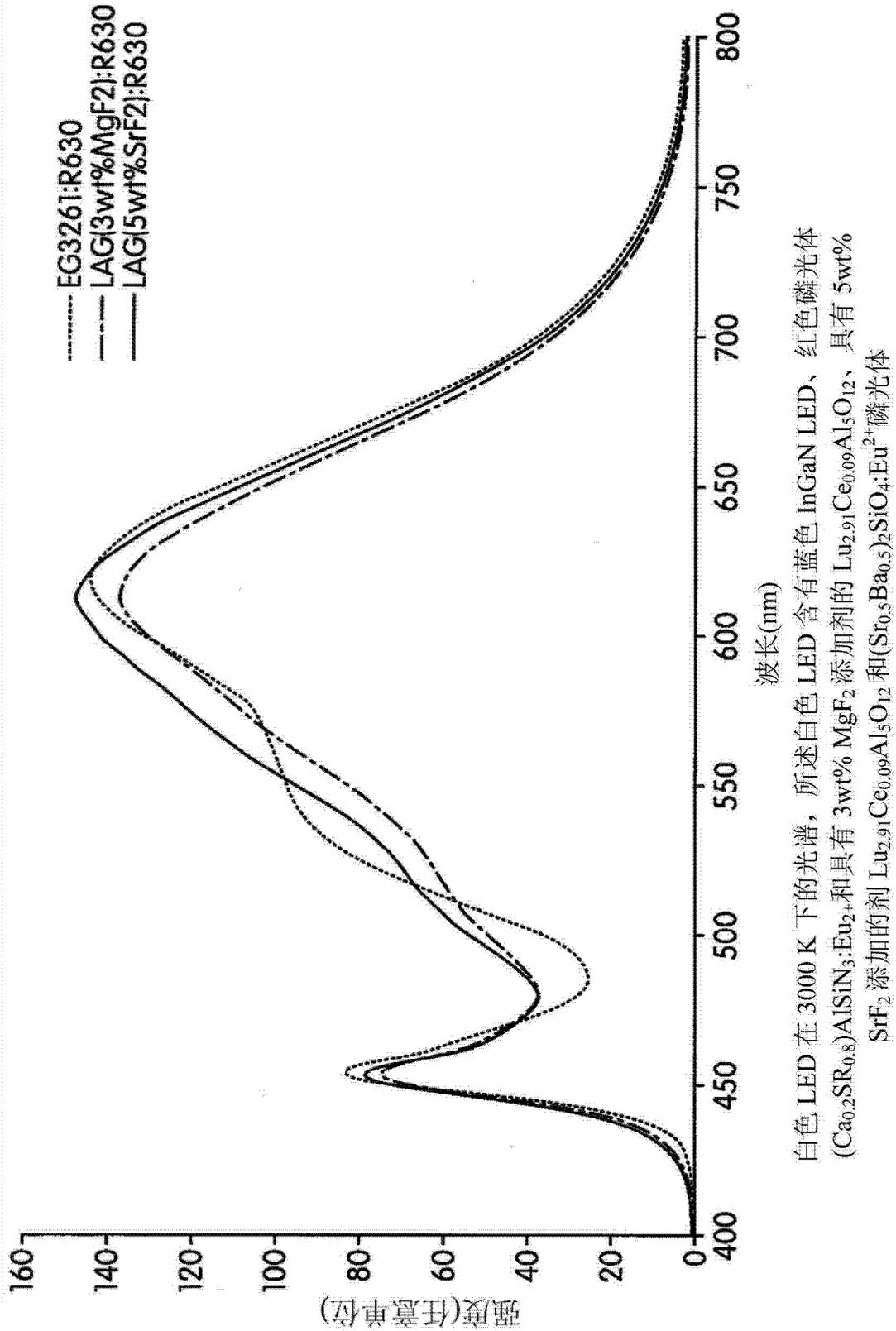


图 15