

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510124902.7

[51] Int. Cl.

C09K 11/81 (2006.01)

H01K 1/04 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 4 月 12 日

[11] 公开号 CN 1757698A

[22] 申请日 2005.8.19

[21] 申请号 200510124902.7

[30] 优先权

[32] 2004.8.20 [33] DE [31] 102004040686.3

[71] 申请人 电灯专利信托有限公司

地址 德国慕尼黑

[72] 发明人 T·费德勒 G·胡伯尔 U·米勒
M·查豪

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘维升 李连涛

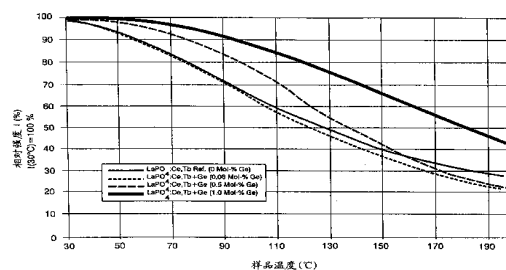
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 5 页

[54] 发明名称

灯用荧光材料组合物

[57] 摘要

本发明涉及一种具有 $(1 - g) [(1 - c - a) * Ln, c * Ce, a * A] PO_4] \times g * GeO_2$ 型单斜晶体结构晶格(独居石)的灯用荧光材料组合物, 其中, Ln 是镧 La、钆 Gd 和/或铈 Y 中的至少一种元素, 并且 A 是铽 Tb、镨 Pr 和/或铕 Eu 中的至少一种激活剂, 以及 $0 \leq a < 1.0$; $0 \leq c \leq 1.0$ 和 $0 < g \leq 0.2$ 。



- 1、一种具有 $(1-g)[((1-c-a)*Ln_c*Ce_a*A)PO_4] \times g*GeO_2$ 型单斜晶体结构晶格
(独居石)的灯用荧光材料组合物, 其中, Ln 是镧 La、钆 Gd 和/或铈 Y 中的
5 至少一种元素, 并且 A 是铽 Tb、镨 Pr 和/或铕 Eu 中的至少一种激活剂, 以及

$$0 \leq a \leq 1.0$$

$$0 \leq c \leq 1.0$$

$$\text{和 } 0 < g \leq 0.2。$$

- 2、根据权利要求 1 的荧光材料组合物, 其特征在于, 激活剂 A 是铽 Tb,
10 并且

$$0.05 \leq a \leq 0.9, \text{ 优选 } 0.1 \leq a \leq 0.5, \text{ 特别是 } 0.1 \leq a \leq 0.25;$$

$$0.05 \leq c \leq 0.9, \text{ 优选 } 0.1 \leq c \leq 0.5, \text{ 和}$$

$$0 < g \leq 0.1, \text{ 优选 } 0 < g \leq 0.05。$$

- 3、根据权利要求 1 的荧光材料组合物, 其特征在于,
15 $a=0$

$$0.01 \leq c \leq 1.0, \text{ 优选 } 0.01 \leq c \leq 0.5, \text{ 特别是 } 0.01 \leq c \leq 0.1$$

$$\text{和 } 0 < g \leq 0.1, \text{ 优选 } 0 < g \leq 0.05。$$

- 4、根据权利要求 1 的荧光材料组合物, 其特征在于, 激活剂 A 是镨 Pr,
并且

20 $c=0$

$$0.001 \leq a \leq 0.1, \text{ 优选 } 0.003 \leq a \leq 0.03$$

$$0 \leq g \leq 0.1, \text{ 优选 } 0 < g \leq 0.05。$$

- 5、根据权利要求 1 到 4 之一的荧光材料组合物, 其特征在于, 荧光材料
组合物的 X 射线衍射峰在 $2\theta=31.29^\circ$ 处的相对高度比在 $2\theta=28.70^\circ$ 处的主峰小
25 于 50%。

灯用荧光材料组合物

5 技术领域

本发明涉及一种具有 $\text{LnPO}_4:\text{Ce},\text{A}$ 型单斜晶体结构晶格（独居石）的灯用荧光材料组合物，其中，Ln 是镧 La、钆 Gd 和/或铈 Y 中的至少一种元素，并且 A 是铽 Tb、镨 Pr 和/或铕 Eu 中的至少一种激活剂。

背景技术

10 荧光材料 $\text{LnPO}_4:\text{Ce},\text{Tb}$ 作为很有效的绿色成分而被广泛用于三基色荧光灯中。为了既使得激活剂离子 Tb 又使得共激活剂离子铈 Ce 呈所希望的三价态，通常通过在易还原的保护气氛下煅烧一种合适的前体或一种合适的装料混合物而制备该荧光材料。所得的荧光材料在直到约 200°C 以上温度下的空气中是很稳定的，即，在该温度范围内温度升高时，发光强度没有明显降低。不过，如
15 果在大于约 400°C 的明显更高温度下的空气中进行热处理，这种情况例如在制荧光灯期间在加热荧光材料层时是不可避免的，则不仅造成荧光材料 $\text{LaPO}_4:\text{Ce},\text{Tb}$ 的原始量子效率下降，而且同时还出现所谓的温度淬灭行为，即，即使在明显低于约 200°C 情况下升高温度时，发光强度也降低。

在大于 400°C 的空气中加热对 $\text{LaPO}_4:\text{Ce},\text{Tb}$ 的损害可解释为，共激活剂 Ce
20 从三价态被部分氧化为四价态。所述氧化只有在主晶格（Wirtsgitter）中的阴离子空穴参与下才可能发生（M.V. Hoffmann: J. Electrochem. Soc. 118, 1508 (1971)）。因而已知，通过形成具有很少空穴的尽可能完好的晶格结构（通过优化生产工艺而努力实现）和/或通过减小共激活剂浓度得以避免空气中的温度损害。不过后种措施的缺点在于，Ce 含量的降低伴随着对激发的 UV 线吸收能力
25 的减弱，因此不能任意降低 Ce 含量。此外还已知，通过用四价钍离子部分取代三价 Ce 离子可阻止阴离子空穴，因而可防止 Ce 的氧化。不过，由于天然钍的放射性，这种解决方案在实际中不可行。

发明内容

本发明的目的是改善上述缺点。

30 该目的是通过 Ce 离子至少部分被锆 Ge 离子取代而实现的，由此提供一

种具有 $(1-g)[((1-c-a)*Ln,c*Ce,a*A)PO_4] \times g*GeO_2$ 型单斜晶体结构晶格(独居石)的荧光材料组合物。其中, Ln 是 La、Gd 和/或 Y 中的至少一种元素, 并且 A 是 Tb、Pr 和/或 Eu 中的至少一种激活剂。a、c 和 g 的值在 $0 \leq a < 1.0$, $0 \leq c \leq 1.0$ 和 $0 < g \leq 0.2$ 范围。

5 使用钍作为稳定化的四价掺杂元素的原因在于, 由于相近的离子半径(107 或 102 nm), 特别有利于 Ce^{3+} 被 Th^{4+} 部分取代。然而由于钍的放射性, 不可能实际应用, 所以以前还试验采用其他较大直径的四价离子进行取代(例如钪(78 pm)或锆(79 pm))。不过这些情况下都未发现对荧光材料 $LaPO_4:Ce,Tb$ 的稳定化作用。

10 最新研究令人惊讶地表明, Ce^{3+} 被很多较小的四价 Ge^{4+} (53 pm) 部分取代, 可产生与较大四价 Th^{4+} 相似的稳定化作用。以稀土离子总量计, 少量掺杂 Ge 时, 不但可提高荧光材料的量子效率, 而且能明显改善温度稳定性。

15 在一种在绿光波长范围内发光的 $(1-g)[((1-c-a)*Ln,c*Ce,a*Tb)PO_4] \times g*GeO_2$ 型, 也即以铽 Tb 作为激活剂 A 的 $(1-g)[((1-c-a)*Ln,c*Ce,a*A)PO_4] \times g*GeO_2$ 型的荧光材料组合物中, 为了达到尽可能高的量子效率和改善温度稳定性, 因子 a、c 和 g 必须有利地采用以下值:

$0.05 \leq a \leq 0.9$, 优选 $0.1 \leq a \leq 0.5$, 特别是 $0.1 \leq a \leq 0.25$;

$0.05 \leq c \leq 0.9$, 优选 $0.1 \leq c \leq 0.5$;

$0 < g \leq 0.1$, 优选 $0 < g \leq 0.05$ 。

20 此外还表明, 通过 Ce 被 Ge 离子部分取代, 不仅在可见光区发光的荧光材料组合物得到改善, 而且在 UV 区发光的荧光材料组合物也得到改善。

在一种 $(1-g)[((1-c)*Ln,c*Ce)PO_4] \times g*GeO_2$ 型, 也即没有激活剂 A (也即 $a=0$) 的 $(1-g)[((1-c-a)*Ln,c*Ce,a*A)PO_4] \times g*GeO_2$ 型的 UV 荧光材料组合物中, 因子 c 和 g 具有以下值是有利的:

25 $0.01 \leq c \leq 1.0$, 优选 $0.01 \leq c \leq 0.5$, 特别是 $0.01 \leq c \leq 0.1$;

$0 < g \leq 0.1$, 优选 $0 < g \leq 0.05$ 。

在一种没有 Ce 的 $(1-g)[((1-a)*Ln,a*Pr)PO_4] \times g*GeO_2$ 型, 也即 $(1-g)[((1-c-a)*Ln,c*Ce,a*A)PO_4] \times g*GeO_2$ 型中 $c=0$ 并且镨 Pr 作为激活剂 A 的本发明 UV 荧光材料组合物中, a 和 g 应采用以下值:

30 $0.001 \leq a \leq 0.1$, 优选 $0.003 \leq a \leq 0.03$;

$0 < g \leq 0.1$, 优选 $0 < g \leq 0.05$ 。

Ge 掺杂的规定浓度值, 即因子 g 应理解为, 由装料混合物中相应的锗化合物、例如二氧化锗 GeO_2 的量计算出的浓度。在此说明的是, 在煅烧时实际上嵌入例如镧磷酸盐晶格中的 Ge 离子的含量强烈地依赖于各自的制备条件。

- 5 在以下进行的制备条件下该含量例如约为 10%。

例如借助测绘相应的 X 射线衍射图, 研究随着 Ce^{3+} 被 Ge^{4+} 部分取代而出现的晶体学改变, 由此表明, 在具有 Ge 掺杂的本发明荧光材料组合物中, 荧光材料组合物的 X 射线衍射峰在 $2\theta = 31.29^\circ$ 处的相对高度比在 $2\theta = 28.70^\circ$ 处的主峰小 50%。与之相反, 未掺杂的样品的峰在 $2\theta = 31.29^\circ$ 的高度比主峰大 65%。

- 10 借助以下的图和实施例进一步解释本发明。

附图描述

图 1 表示与未掺杂的参考样品相比, 掺杂 GeO_2 的 $\text{LaPO}_4:\text{Ce,Tb}$ 荧光材料组合物的温度淬灭特性

- 图 2 表示随着 Ge 含量从 0 到 1 摩尔% (以荧光材料组合物中稀土离子的
15 总量计) 的增加, $\text{LaPO}_4:\text{Ce,Tb}$ 荧光材料组合物相对量子效率的改变

图 3 表示随着 Ge 含量从 0 到 10 摩尔% (以荧光材料组合物中稀土离子的总量计) 的增加, $\text{LaPO}_4:\text{Ce,Tb}$ 荧光材料组合物相对量子效率的改变

图 4a 表示 Ge 添加量为 0.05 摩尔% (以荧光材料组合物中稀土离子的总量计) 的本发明 $\text{LaPO}_4:\text{Ce,Tb}$ 荧光材料组合物的 X 射线衍射图

- 20 图 4b 表示未添加 Ge 的本发明 $\text{LaPO}_4:\text{Ce,Tb}$ 荧光材料组合物的 X 射线衍射图。

测量图的描述

图 1 中阐述了与未掺杂的参考样品相比, 掺杂 GeO_2 的 $\text{LaPO}_4:\text{Ce,Tb}$ 荧光材料组合物的温度淬灭特性。

- 25 以 $\text{LaPO}_4:\text{Ce,Tb}$ 中稀土离子的总量计, 当掺杂 0.5 摩尔%时, 在 600°C 下的空气中热处理 30 分钟后, 与未掺杂的对比荧光材料相比, 产生明显较小的取决于温度的降低 (Rückgang)。而未掺杂的参考样品例如在 90°C 温度下具有比室温下的初始值多于 30% 的强度降低, 掺杂 0.5 摩尔% Ge 的样品在该温度下的退化只有 20%, 掺杂 1.0 摩尔% 的样品的退化值甚至只有起始亮度的 10%。

- 30 在图 2 中阐述了随着 Ge 含量从 0 到 1 摩尔% (以荧光材料组合物中稀土

离子的总量计)的增加, $\text{LaPO}_4\text{:Ce,Tb}$ 荧光材料组合物相对量子效率改变。

随着从 0.08 摩尔%到 1.0 摩尔%锗的添加量逐渐升高, 量子效率升高约 5 %。即使在 600℃ 下的空气中热处理 30 分钟后, 部分取代也使量子效率稳定化: 由于在此过程中出现的氧化损害, 未掺杂的荧光材料的量子效率减小约 15 %
5 而掺杂 Ge 的样品量子效率的下降量, 与热处理前的原始荧光材料相比, 在 0.08 摩尔%Ge 时只有 14%, 在 1.0 摩尔%Ge 时甚至只有 5%。

图 3 表示随着 Ge 含量从 0 到 10 摩尔% (以荧光材料组合物中稀土离子的总量计) 的增加, $\text{LaPO}_4\text{:Ce,Tb}$ 荧光材料组合物相对量子效率改变。

将部分取代浓度升高一直到 10 摩尔%Ge 时, 对于原始的荧光材料而言,
10 在约 5 摩尔%Ge 时量子效率升高有一个平坦的最大值, 而对于热处理过的荧光材料 (在 600℃ 下处理 30 分钟), 在约 1 摩尔%已出现了饱和的量子效率。

图 4a 和 b 表示 Ge 添加量为 0.05 摩尔% (以荧光材料组合物中稀土离子的总量计) 或者未添加 Ge 的本发明 $\text{LaPO}_4\text{:Ce,Tb}$ 荧光材料组合物的 X 射线衍射图。

15 例如通过测绘相应的 X 射线散射图, 研究随着 Ce^{3+} 被 Ge^{4+} 部分取代而出现的晶体学改变, 可注意到, 对于具有 Ge 掺杂的荧光材料组合物, X 射线峰的相对高度 (以 $2\theta=28.70^\circ$ 处的主反射计) 在 $2\theta=31.29^\circ$ 角度处为 44%到 51%, 明显小于未掺杂的 $\text{LaPO}_4\text{:Ce,Tb}$ 的相对高度 67%。

随着从 0 到 1 摩尔%Ge 含量的增加 (以稀土离子的总量计), 量子效率升
20 高到最高 5%。在 600℃ 下加热 30 分钟后, 对于未掺杂的 $\text{LaPO}_4\text{:Ce,Tb}$ 样品, 出现 16%的量子产率降低, 对于掺杂的样品而言, 直到 Ge 含量增加到 1 摩尔%时, QE 只下降了 5%。

具体实施方式

制备荧光材料组合物的实施例

25 本发明荧光材料组合物的第一实施例的制备:

组成为 $\text{La}_{0.444}\text{Ce}_{0.418}\text{Tb}_{0.138}\text{PO}_4$ 的 40 g $\text{LaPO}_4\text{:Ce,Tb}$ 混合氧化物与 179 mg 量的 GeO_2 在加入千分之几 (einigen zehntel Prozent) 合适的少量助熔剂 (例如硼酸或碱金属氟化物) 情况下在一个研钵中小心均匀化。在氧化铝坩锅中装满后, 在还原气氛下煅烧 (1200℃ 下, 2 小时)。冷却后将荧光材料从坩锅中取出,
30 并在研钵中磨细, 随后筛分。以此方式形成组成为 $\text{La}_{0.444}\text{Ce}_{0.417}\text{Tb}_{0.138}\text{PO}_4 \times 0.01\text{GeO}_2$

的掺杂 Ge 荧光材料。

作为对比的非本发明荧光材料组合物的制备：

5 组成为 $\text{La}_{0.444}\text{Ce}_{0.418}\text{Tb}_{0.138}\text{PO}_4$ 的 40 g $\text{LaPO}_4\text{:Ce,Tb}$ 混合氧化物中没有混入 GeO_2 ，在加入千分之几的合适的少量助熔剂（例如硼酸或碱金属氟化物）情况下在一个研钵中小心均匀化。在氧化铝坩锅中装满后，在还原气氛下煅烧（1200℃下，2 小时）。冷却后将荧光材料从坩锅中取出，并在研钵中磨细，随后筛分。这样，以此方式形成组成为 $\text{La}_{0.444}\text{Ce}_{0.418}\text{Tb}_{0.138}\text{PO}_4$ 的未掺杂荧光材料。

本发明荧光材料组合物的另一实施例的制备：

10 如实施例 1 制备另一种本发明的荧光材料，不过该荧光材料在结束筛分后接着在稀的单乙醇胺溶液中洗涤（在室温下，用 1.5 ml 单乙醇胺（MEA）在 1 升去离子水中洗涤 2 小时，滗析出浮于表面的溶液后，用去离子水再洗涤，过滤并干燥）。

15 与未掺杂 GeO_2 的荧光材料相比，根据实施例 1 的本发明荧光材料组合物的量子效率高 4%。在 600℃ 下热处理 30 分钟后，该荧光材料的量子效率比未退火的参考荧光材料只低 5%，从而比以同样方式退火的参考荧光材料多 10%。在 90℃ 的操作温度下，热处理过的根据实施例 1 的本发明荧光材料还具有比室温时量子效率大 90% 的 QE 值，而未掺杂的参考荧光材料在此温度下的量子效率损失约 30%。

20 与参考荧光材料组合物相比，实施例 2 制得的本发明荧光材料组合物表现出与根据实施例 1 的本发明荧光材料组合物同样的优点，不过与后者相比，具有高出 2% 的起始量子效率。

技术人员可以理解，本发明不受较小改变荧光材料化学计量的影响。锆添加剂的正面影响即使在改变制备方法如两次煅烧或者使用其他助熔剂时也能达到。所以这些变化在本发明涵义范畴内。

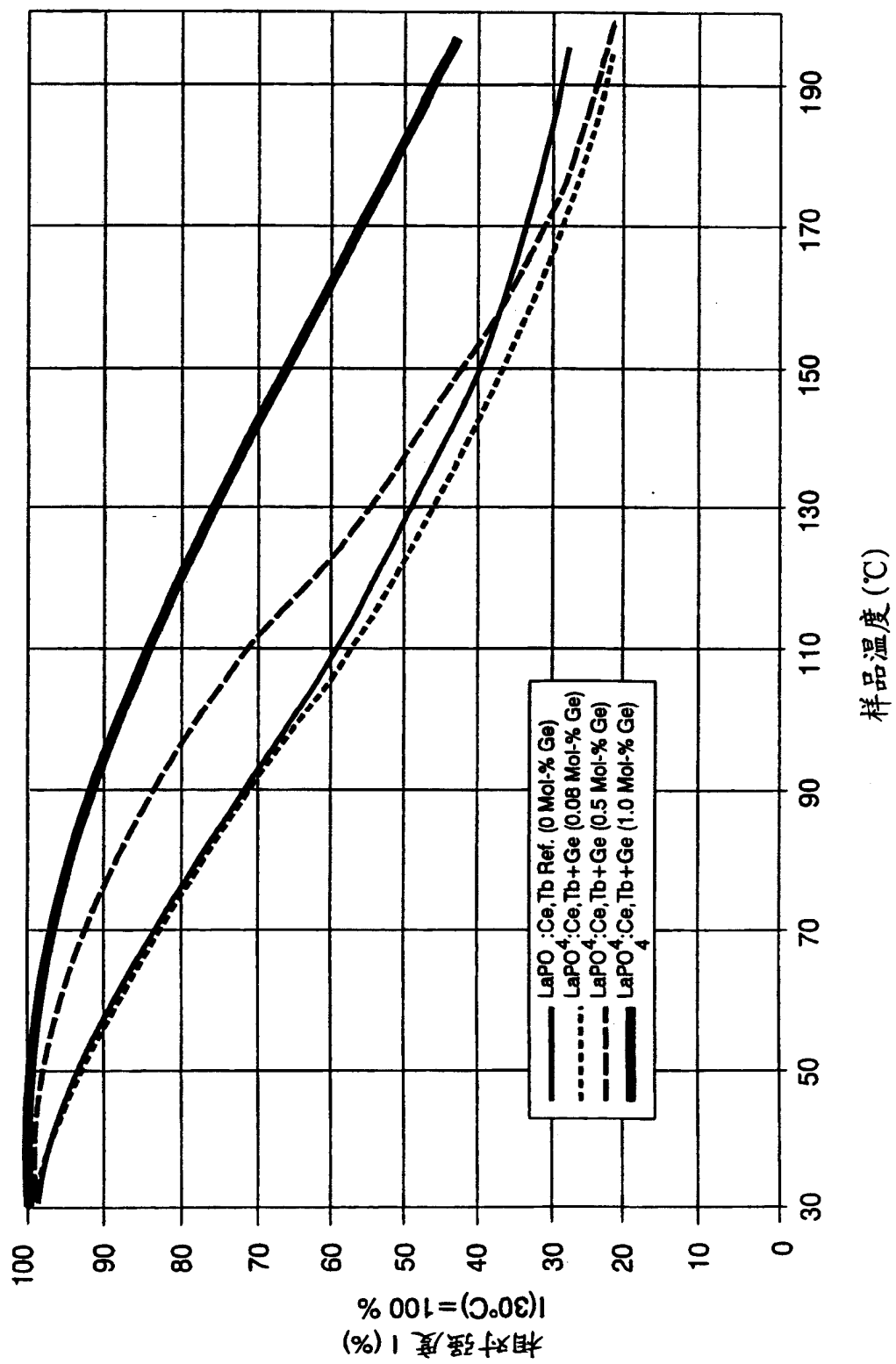
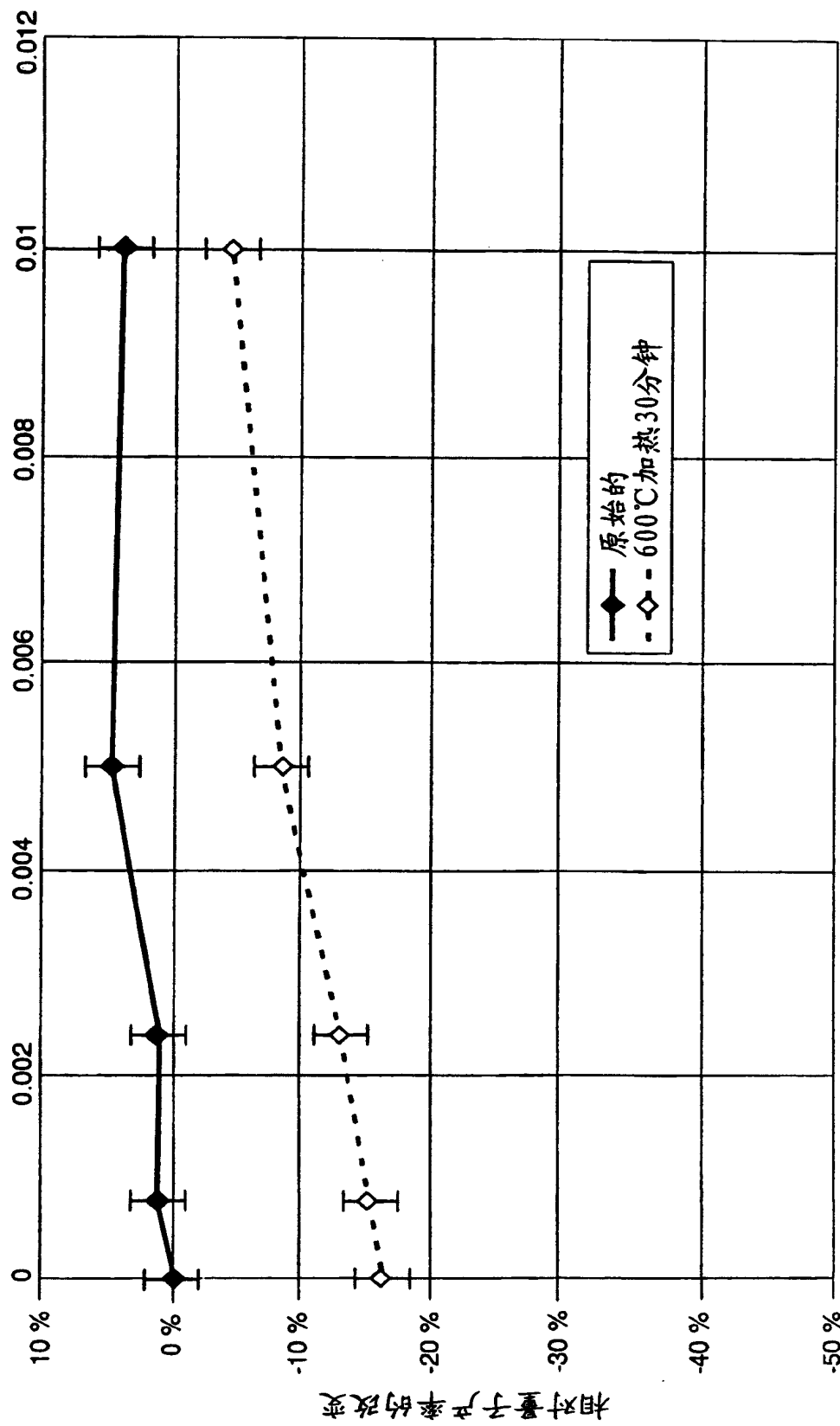
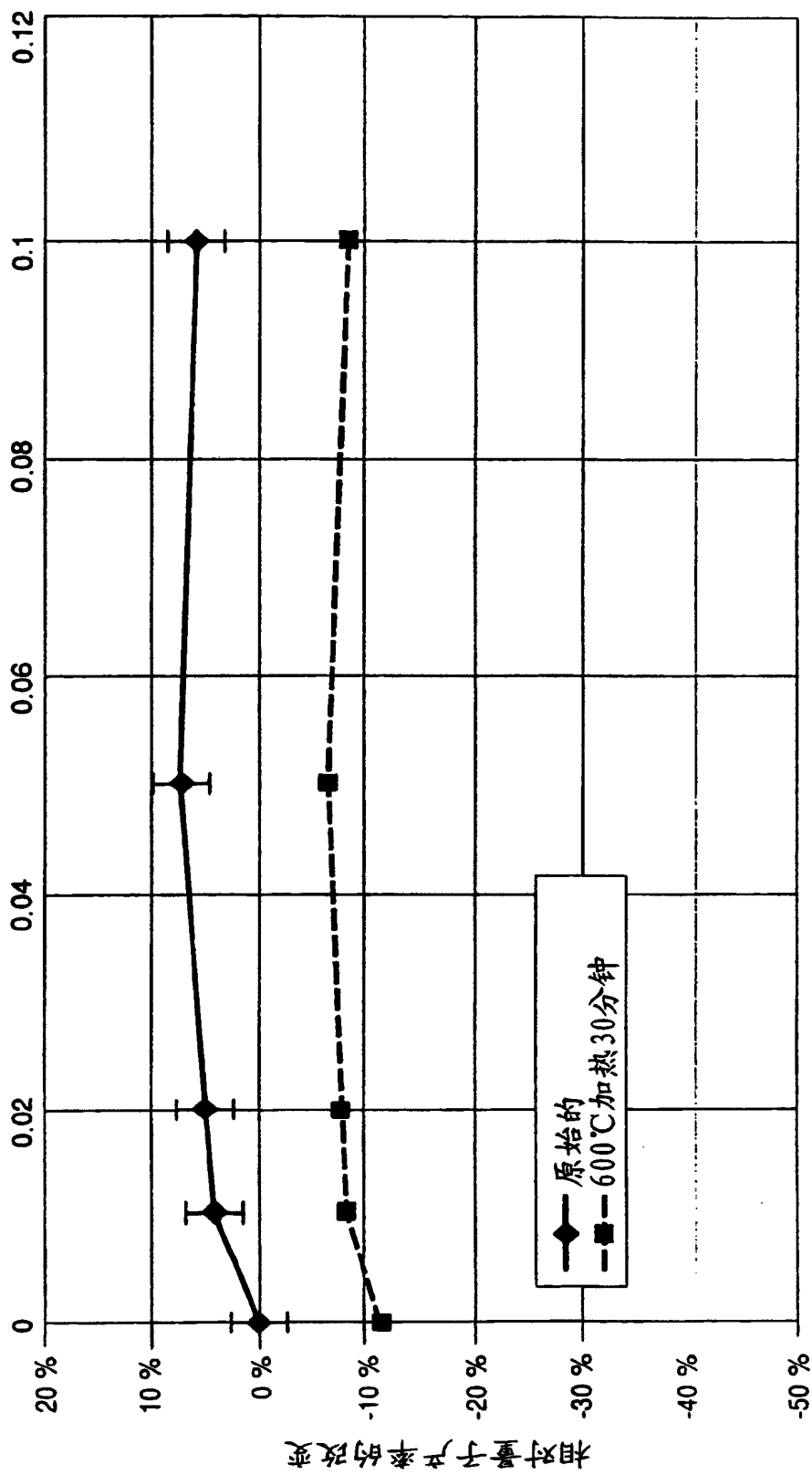


图 1





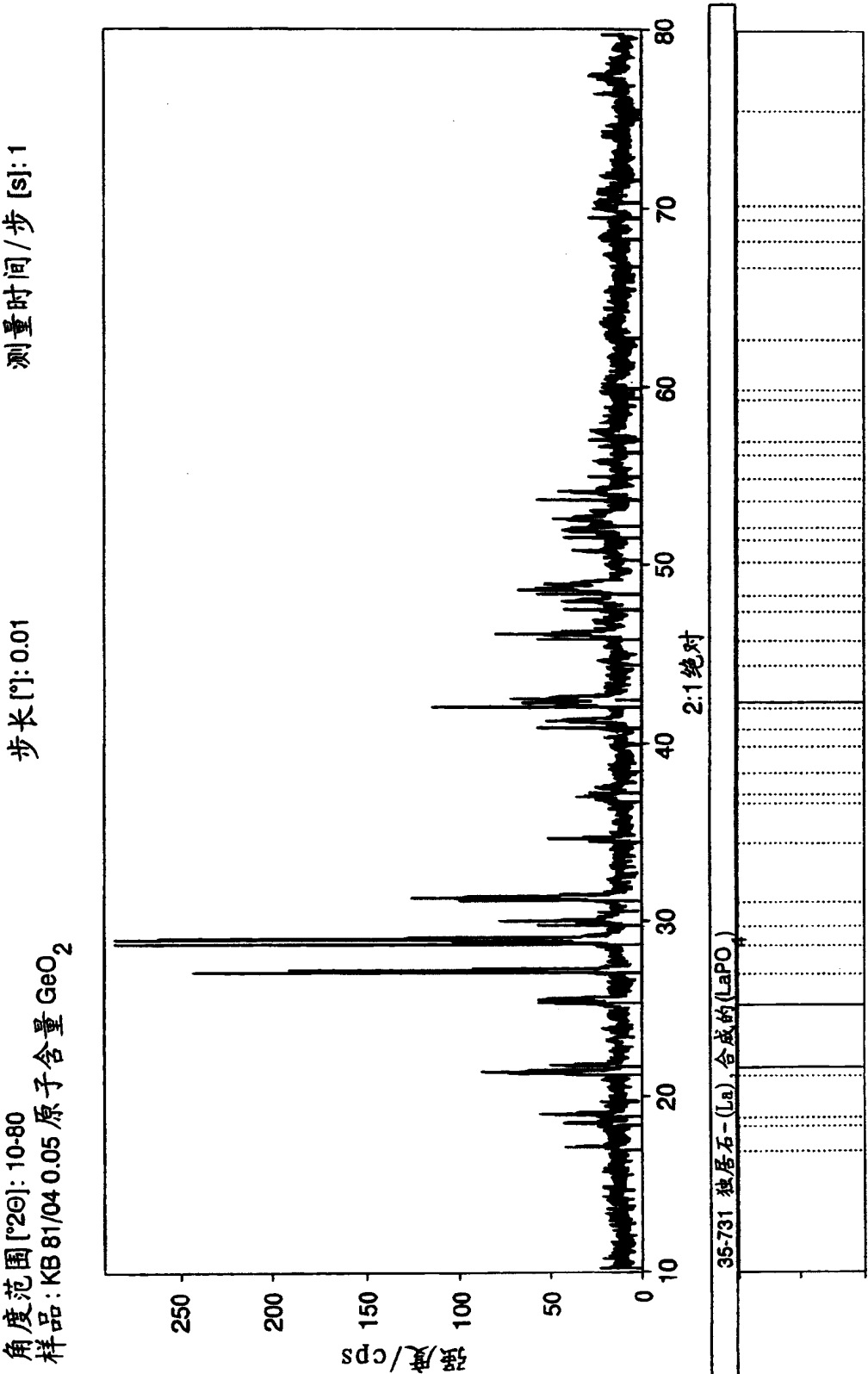


图 4a

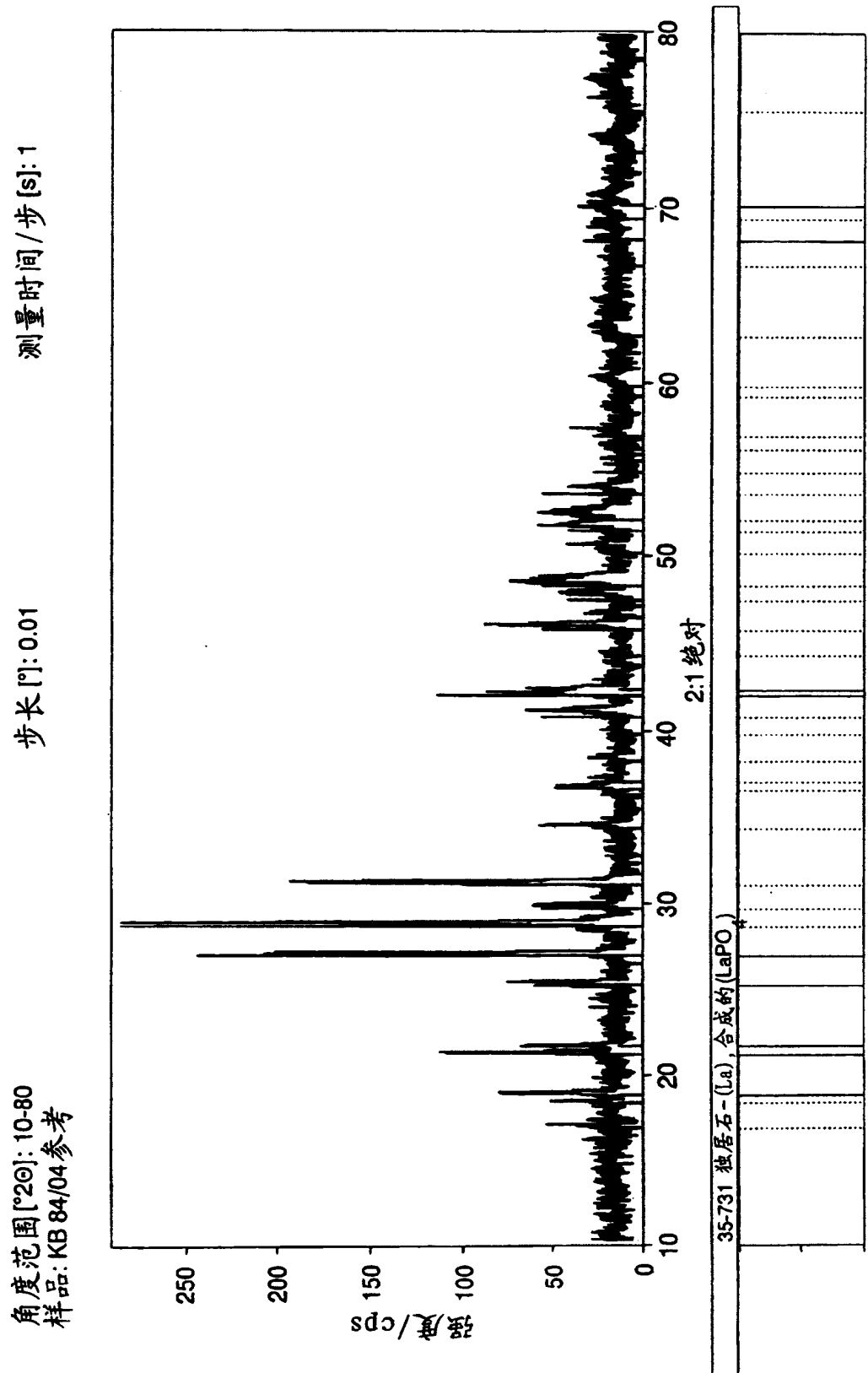


图 4b