



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013123766/05, 19.10.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
19.10.2011

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
26.10.2010 ЕР 10188834.5

(43) Дата публикации заявки: 10.12.2014 Бюл. № 34

(45) Опубликовано: 27.04.2016 Бюл. № 12

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: (см. прод.)(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 27.05.2013(86) Заявка РСТ:
ЕР 2011/068226 (19.10.2011)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2012/055729 (03.05.2012)Адрес для переписки:
105064, Москва, а/я 88, "Патентные поверенные
Квашнин, Сапельников и партнеры"

(72) Автор(ы):

ДУАН Ченг-Йун (CN),
РЕЗЛЕР Свен (DE)

(73) Патентообладатель(и):

ЛЕЙХТШТОФФВЕРК БРАЙТУНГЕН
ГМБХ (DE)

(54) БОРОФОСФАТНЫЙ ЛЮМИНОФОР И ИСТОЧНИК СВЕТА

(57) Реферат:

Изобретение относится к новым борофосфатным люминофорам, активированным ионами редкоземельных металлов, которые могут быть использованы в светотехнических устройствах для превращения ближнего УФ-излучения в видимый свет. Предложен борофосфатный люминофор формулы $AM_{1-x}RE_xBP_2O_8$, где А - ион одновалентного щелочного металла из группы, включающей Li, K, Na, Rb и Cs; М - ион двухвалентного металла из группы, включающей Ca, Sr, Ba, Be, Mg и Zn; RE - двухвалентный ион из группы, включающей

редкоземельные металлы Eu, Sm и Yb, по меньшей мере один из которых действует как активатор; $0 < x \leq 0,2$. Люминофор поглощает излучение в первом диапазоне длин волн электромагнитного спектра от 250 нм до 420 нм и испускает излучение во втором диапазоне длин волн электромагнитного спектра от 400 нм до 700 нм. Описывается также источник света, включающий указанный борофосфатный люминофор. Изобретение обеспечивает новые люминофоры с повышенной интенсивностью люминесценции. 2 н. и 9 з. п. ф-лы, 10 ил., 3 табл., 8 пр.

(56) (продолжение):

WO 2009036425 A1, 19.03.2009; GB 2013968 A, 15.08.1979; GB 2012300 A, 25.07.1979; RU 2007142140 A, 27.05.2009; RU 2251761 C2, 10.05.2005; RU 2217467 C2, 27.11.2003.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 583 023** (13) **C2**

(51) Int. Cl.

C09K 11/71 (2006.01)

C09K 11/77 (2006.01)

F21V 9/16 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2013123766/05, 19.10.2011**

(24) Effective date for property rights:
19.10.2011

Priority:

(30) Convention priority:
26.10.2010 EP 10188834.5

(43) Application published: **10.12.2014** Bull. № 34

(45) Date of publication: **27.04.2016** Bull. № 12

(85) Commencement of national phase: **27.05.2013**

(86) PCT application:
EP 2011/068226 (19.10.2011)

(87) PCT publication:
WO 2012/055729 (03.05.2012)

Mail address:

**105064, Moskva, a/ja 88, "Patentnye poverennye
Kvashnin, Sapelnikov i partnery"**

(72) Inventor(s):

**DUAN CHeng-Jun (CN),
REZLER Sven (DE)**

(73) Proprietor(s):

**LEJKHTSHTOFFVERK BRAJTUNGEN
GMBKH (DE)**

(54) BOROPHOSPHATE PHOSPHOR AND LIGHT SOURCE

(57) Abstract:

FIELD: lighting.

SUBSTANCE: invention relates to novel boron phosphate luminescence materials, activated with ions of rare-earth metals, which can be used in lighting devices for converting near UV-radiation in visible light. Disclosed is boron phosphate luminescence material formula $AM_{1-x}RE_xBP_2O_8$, where A is monovalent alkali metal ion from group comprising Li, Na, K, Rb and Cs; M is ion of bivalent metal from group comprising Ca, Sr, Ba, Be, Mg and Zn; RE is bivalent

ion from group comprising rare-earth metals Eu, Sm and Yb, at least one of which acts as activator; $0 < x \leq 0.2$. Luminescent material absorbs radiation in first wavelength range of electromagnetic spectrum from 250 to 420 nm and emits radiation in second wavelength range of electromagnetic spectrum from 400 to 700 nm. Described also is light source, including said boron phosphate luminescence material.

EFFECT: invention provides new luminescence materials with high luminescence intensity.

11 cl, 10 dwg, 3 tbl, 8 ex

Настоящее изобретение относится к эффективным неорганическим борофосфатным люминофорам, которые можно применять в различных технических устройствах, таких как флуоресцентные лампы, цветные или белые светоизлучающие диоды и другие устройства, в которых используют люминофоры для превращения в основном ближнего

5 УФ-излучения в видимый свет. Кроме того, настоящее изобретение относится к источникам света, включающим эффективный борофосфатный люминофор.

В промышленности твердотельных источников света критически важную роль играют материалы люминофоров, изменяющих длину волны, как это происходит во флуоресцентных лампах. СИД с белым светом на основе системы, преобразующей люминофор-СИД (pc-СИД), можно создать несколькими путями: Первым является объединение синего чипа СИД на основе InGaN (излучающего синий свет в диапазоне

10 длин волн от 455 нм до 465 нм) с желтым люминофором, т.е. материалами на основе YAG:Ce^{3+} или $\text{EA}_2\text{SiO}_4\text{:Eu}^{2+}$. Однако белый СИД, изготовленный по этой хорошо известной и испытанной методике, обладает недостатком плохого цветовоспроизведения при использовании для общего освещения и узкой цветовой гаммой при использовании для задней подсветки. Вторым является объединение синего чипа СИД с зеленым люминофором ($\lambda_{\text{max}} \approx 530$ нм) и красным люминофором ($\lambda_{\text{max}} > 600$ нм) вместо одного

15 желтого люминофора. Эти два люминофора поглощают синий свет чипа InGaN и преобразуют его в зеленый и красный свет и затем вследствие смешения цветом получают белый свет с лучшим цветовоспроизведением и более широкой цветовой гаммой. Однако в обеих методиках конечная цветовая температура (КЦТ) и координаты цвета pc-СИД сильно зависят от характеристик испускания синих чипов СИД. По этой причине для обеспечения сходной КЦТ можно использовать только некоторые из

20 имеющихся синих чипов СИД. Третьим является использование чипа СИД, излучающего в ближней УФ-области, и синего, зеленого и красного люминофора. По сравнению с первыми двумя путями третий обеспечивает улучшенное цветовоспроизведение и широкий диапазон цветовых температур, а также независимую координату цвета. Недостатком этого технического решения является изменение цвета в течение времени

25 жизни, обусловленное разными скоростями старения трех разных люминофоров.

Также предприняты попытки получения люминофоров, которые возбуждаются источником излучения в ближней УФ-области и испускают видимый свет, в частности, однокомпонентного люминофора, который может излучать белый свет без необходимости объединения с какими-то другими люминофорами. Его спектр

35 испускания состоит из трех основных цветов (синего, зеленого и красного) и охватывает весь видимый диапазон от 400 нм до 700 нм. Ниже описаны некоторые из этих попыток:

В публикации Park et al. в Appl. Phys. Lett. 82 (2004) pages 2931-2933; Solid state comm. 136 (2005) 504 представлен люминофор общей формулы: $\text{EA}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8\text{:Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ (EA = Sr, Ba). Этот люминофор обладает тремя полосами испускания с максимумами при

40 422 нм, 505 нм и 620 нм. Испускание при 442 нм и 505 нм обусловлено Eu^{2+} , а испускание при 620 нм обусловлено ионами Mn^{2+} . Полученный белый светодиод, включающий испускающий при 400 нм чип с люминофором $\text{EA}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8\text{:Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ (EA = Sr, Ba) дает

45 теплый белый свет и обладает большим индексом цветопередачи и большей стабильностью цвета по отношению к подводимой мощности по сравнению с имеющимся в продаже YAG:Ce^{3+} с накачкой синим излучением. Однако этот белый СИД обладает низкой светоотдачей и плохой долговременной стабильностью.

В публикации J. Electrochem. Soc. 155 (2008) pages J 193 - J 197; Electrochem. Solid state lett. 11 [2] (2008) E1 представлен белый люминофор, представляющий собой смесь $\text{EA}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ ($\text{EA} = \text{Sr}, \text{Ba}$) и $\text{EA}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ ($\text{EA} = \text{Ba}, \text{Sr}$). В действительности
 5 полоса излучения с максимумом при 505 нм обусловлена $\text{EA}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ ($\text{EA} = \text{Ba}, \text{Sr}$), а не $\text{EA}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ ($\text{EA} = \text{Sr}, \text{Ba}$).

В публикации Lakshminarasimhan et al. в J. electrochem. Soc. 152 [9] (2005) H152 предложены системы формулы $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}, \text{Ce}$. Эта система обладает низкой
 10 эффективностью и плохой стабильностью.

В публикации Chang et al. в Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 161901) предложены системы формулы $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}, \text{Mn}$. Эта система также обладает низкой эффективностью и плохой стабильностью.

В публикации J. Liu et al. in Adv. Mater. 17 (2005) стр. 2974-2978 представлен
 15 однокомпонентный люминофор, который одновременно может испускать синий (445 нм), зеленый (515 нм) и красный (624 нм) свет. Координаты CIE (Международная светотехническая комиссия) находятся при (0,31, 0,34), что очень близко к (0,33, 0,33) для стандартного белого света. Кристаллической решеткой основы является органическое соединение, которое не очень стабильно при высокой температуре.

В WO 2006/111568 A2 представлены излучающие белый свет нестехиометрические соединения, обладающие непостоянным составом.

Недавно при исследовании новых функциональных материалов также привлек внимание борофосфат, который в качестве основных структурных фрагментов
 25 одновременно содержит боратную группу и фосфатную группу. В последние несколько лет синтезированы многие борофосфаты и исследована их структура. При исследовании люминесценции большинство работ посвящено изучению люминесцентных характеристик ионов редкоземельных металлов в кристаллических решетках основы MBPO_5 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), $(\text{Ba}, \text{Sr})_3\text{BP}_3\text{O}_{12}$ и $(\text{Ba}, \text{Sr})_6\text{BP}_5\text{O}_{20}\text{Ba}_3\text{BPO}_7$.

В DE 1927455 представлены боратфосфатные люминофоры типа $\text{Ba}_{0,995}\text{Eu}_{0,005}\text{BPO}_5$
 30 и $\text{Sr}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{BPO}_5$, которые используются в ртутных газоразрядных лампах низкого давления. Эти активированные посредством Eu^{2+} MBPO_5 люминофоры обладают широкой полосой испускания в области от УФ до синего и в зависимости от содержащегося щелочно-земельного металла максимумом в диапазоне от 385 нм до
 35 400 нм.

В DE 2900989 A1 представлены боратфосфатные люминофоры общей формулы $\text{Ba}_{3-p}\text{Eu}_p\text{BP}_3\text{O}_{12}$, предназначенные для использования в ртутных газоразрядных лампах
 40 низкого давления. Эти люминофоры обладают зеленоватым излучением с максимумами при длинах волн в диапазоне от 490 нм до 520 нм.

В Appl. Phys. B 86 (2007), стр. 647-651 показано, что активированные посредством Eu^{2+} $(\text{Ba}, \text{Sr})_6\text{BP}_5\text{O}_{20}$ люминофоры обладают синевато-зеленым излучением при длинах волн в диапазоне от 470 нм до 510 нм.

Новый тип борофосфата, т.е. KMBP_2O_8 ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}$), открыт в публикации Zhao et al.
 45 [Inorg. Chem. 48 (2009) стр. 6623-6629] в 2009. До этого не было сообщений о люминесцентных характеристиках ионов редкоземельных металлов в этих кристаллических решетках основы. Основные особенности структуры этой кристаллической решетки основы сходны с характеристиками других борофосфатных

соединений, т.е. они обладают сеткой из тетраэдра PO_4 и треугольников VO_3 /тетраэдров VO_4 .

В WO 2009/036425 A1 представлена смесь люминофора для компактной флуоресцентной лампы, содержащая $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}$, Tb^{3+} ; $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$; $\text{Sr}_6\text{BP}_5\text{O}_{20}:\text{Eu}^{2+}$ и $\text{Mg}_4\text{GeO}_{5,5}\text{F}:\text{Mn}^{4+}$.

Задачей настоящего изобретения является получение улучшенных люминофоров, которые являются источниками излучения, возбуждаемыми в ближней УФ-области и излучающими видимый свет, в особенности в виде однокомпонентного люминофора, который может излучать белый свет без необходимости объединения с какими-то другими люминофорами. Другой задачей является получение подходящего источника света.

Эти задачи решены с помощью люминофора, соответствующего настоящему изобретению, по пункту 1 формулы изобретения и источника света, соответствующего настоящему изобретению, по пункту 13 формулы изобретения.

Неожиданно было установлено, что однокомпонентные активированные посредством Eu^{2+} люминофоры KMbP_2O_8 ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) излучают белый свет с высокой светоотдачей при возбуждении в ближней УФ-области. Такое поведение является неожиданным, поскольку все остальные борофосфатные люминофоры никогда не обладали такими люминесцентными характеристиками и поскольку имеется только один кристаллографический центр, подходящий для активации посредством Eu^{2+} . Кроме того, они обладают высокой термической стабильностью, которая сравнима со стабильностью люминофора $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$. Люминесцентные характеристики (например, центр пика, координаты цвета и ПШПВ (полная ширина на половине высоты)) легированных посредством Eu^{2+} люминофоров KMbP_2O_8 можно регулировать путем изменения концентрации Eu^{2+} или соотношения Ba , Sr и Ca в кристаллической решетке основы KMbP_2O_8 . Концентрацию Eu^{2+} можно менять в широком диапазоне. Полосу испускания легированного посредством Eu^{2+} люминофора KBaP_2O_8 можно сместить в сторону более длинноволнового диапазона путем увеличения концентрации Eu^{2+} . В то же время полосы испускания легированных посредством Eu^{2+} люминофоров KBaP_2O_8 можно сместить в сторону более коротковолнового диапазона путем замены Ba^{2+} на Sr^{2+} . Кроме того, путем такой замены также можно резко повысить его светоотдачу. Такой же эффект можно обеспечить путем замены Ba^{2+} на Ca^{2+} . Для всех легированных посредством Eu^{2+} люминофоров следует ожидать, что Eu^{2+} заменит кристаллографический центр M^{2+} , координированный с 8 атомами кислорода.

В настоящем изобретении раскрыты новые борофосфатные люминофоры, которые активированы ионами редкоземельных металлов, предпочтительно ионами Eu^{2+} .

Люминофор, соответствующий настоящему изобретению, преобразует излучение. Для этого он поглощает излучение в первом диапазоне длин волн электромагнитного спектра и испускает излучение во втором диапазоне длин волн электромагнитного спектра. Первый диапазон длин волн электромагнитного спектра отличается от второго диапазона длин волн электромагнитного спектра.

Борофосфатный люминофор, соответствующий настоящему изобретению, активируется двухвалентными ионами редкоземельных металлов. Он описывается следующей общей формулой:



Символ А обозначает по меньшей мере один ион одновалентного щелочного металла. Символ М обозначает по меньшей мере один ион двухвалентного металла. Символ RE обозначает по меньшей мере один двухвалентный ион, выбранный из группы, включающей редкоземельные металлы, а также Pb, Sn, Cu и Mn. В любом случае RE включает по меньшей мере один ион двухвалентного редкоземельного металла, который действует как активатор. Переменная x ограничена неравенством $0 < x < 1$.

Предпочтительно, если RE включает по меньшей мере ион двухвалентного редкоземельного металла Eu, а именно Eu^{2+} , который действует как активатор.

В другом предпочтительном варианте осуществления RE включает по меньшей мере ион двухвалентного редкоземельного металла Sm или Yb, а именно Sm^{2+} или Yb^{2+} , который действует как активатор.

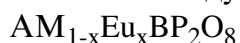
Предпочтительно, если RE дополнительно включает по меньшей мере один двухвалентный ион, выбранный из группы, включающей Ce, Yb, Tb, Gd, Dy и Sm, который действует как соактиватор. Альтернативно или в дополнение к этому, RE дополнительно включает по меньшей мере один двухвалентный ион, выбранный из группы, включающей Pb, Sn, Cu и Mn, который действует как соактиватор.

Переменная x предпочтительно меньше или равна 0,2 и более предпочтительно меньше или равна 0,1.

В предпочтительном варианте осуществления символ А обозначает по меньшей мере один ион одновалентного щелочного металла, выбранный из группы, включающей Li, K, Na, Rb и Cs или, более предпочтительно, выбранный из группы, включающей Li, K и Na.

Предпочтительно, если М обозначает по меньшей мере один ион двухвалентного металла, выбранный из группы, включающей Ca, Sr, Ba, Be, Mg и Zn или, более предпочтительно, выбранный из группы, включающей Ca, Sr и Ba.

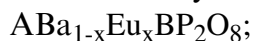
В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения люминофор описывается следующей формулой:



в которой А = Li, K, Na, Rb и/или Cs и в которой М = Ca, Sr, Ba, Be, Mg и/или Zn.

В другом предпочтительном варианте осуществления люминофора, соответствующего настоящему изобретению, символ А обозначает калий К. Кроме того, символ М обозначает по меньшей мере один ион двухвалентного металла, выбранный из группы, включающей Ca, Sr, Ba и Zn. RE включает по меньшей мере один ион двухвалентного редкоземельного металла, выбранный из группы, включающей Eu, Sm и Yb, который действует как активатор, и по меньшей мере один двухвалентный ион, выбранный из группы, включающей Pb, Cu и Mn. В этом варианте осуществления переменная x меньше или равна 0,1.

В другом предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения М обозначает кальций, барий, стронций или комбинации этих трех элементов, что приводит к одной из следующих формул:





в которых $0 \leq y \leq 1,0$ и $0 \leq z \leq 0,3$.

Предпочтительно, А обозначает по меньшей мере один ион одновалентного щелочного металла, выбранный из группы, включающей Li, K и Na. Кроме того, М обозначает Ва. RE обозначает Eu. Переменная х меньше или равна 0,1. Итоговая общая формула имеет вид:



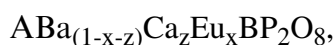
В этом варианте осуществления А предпочтительно обозначает К, что приводит к общей формуле: $KBa_{1-x}Eu_xBP_2O_8$, в которой более предпочтительно, если переменная х меньше или равна 0,08.

В другом предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения символ А обозначает по меньшей мере один ион одновалентного щелочного металла, выбранный из группы, включающей Li, K и Na. Кроме того М включает Ва и Sr. RE обозначает Eu. Итоговая общая формула имеет вид:



в которой $x \leq 0,1$, $0 < y < 1,0$ и $(x+y) < 1,0$. В этом варианте осуществления А предпочтительно обозначает К, что приводит к общей формуле: $KBa_{(1-x-y)}Sr_yEu_xBP_2O_8$, в которой более предпочтительно, если переменная х меньше или равна 0,08, и более предпочтительно, если у меньше или равен 0,4, где $(x+y) \leq 0,5$.

В другом предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения символ А обозначает по меньшей мере один ион одновалентного щелочного металла, выбранный из группы, включающей Li, K и Na. Кроме того, М включает Ва и Са. RE обозначает Eu. Итоговая общая формула имеет вид:



в которой $x \leq 0,1$ и $0 < z \leq 0,3$. В этом варианте осуществления А предпочтительно обозначает К, что приводит к общей формуле $KBa_{(1-x-z)}Ca_zEu_xBP_2O_8$, в которой более предпочтительно, если переменная х меньше или равна 0,08 и в которой $(x+z) \leq 0,3$.

Люминофор, соответствующий настоящему изобретению, обладает интенсивной полосой возбуждения в диапазоне длин волн от 250 нм до 420 нм. Поэтому первый диапазон длин волн предпочтительно составляет от 250 нм до 420 нм или более предпочтительно от 300 нм до 370 нм.

Второй диапазон длин волн предпочтительно представляет собой весь видимый спектр, предпочтительно в диапазоне от 400 нм до 700 нм, или по меньшей мере в диапазоне от 420 нм до 600 нм. Центр пика второго диапазона длин волн предпочтительно находится в диапазоне от 450 нм до 480 нм.

Люминофор, соответствующий настоящему изобретению, может хорошо возбуждаться УФ-излучением и излучать синий или белый свет. Кроме того, люминофор обладает высокой термической стабильностью, которая сравнима со стабильностью люминофора $YAG:Ce^{3+}$.

Вследствие описанных люминесцентных характеристик люминофор, соответствующий настоящему изобретению, можно использовать в качестве преобразователя УФ-излучения (от 250 нм до 420 нм) в более длинноволновый видимый свет, который хорошо излучается люминофором, предпочтительно в области спектра от синей до оранжевой.

Люминофор, соответствующий настоящему изобретению, можно использовать в источниках света, например в излучающих белый свет источниках света. Альтернативно, этот люминофор можно использовать в фотоэлементах, в пленках для теплиц или в

стеклах для теплиц. В этих случаях применения солнечный свет образует излучение в первом диапазоне длин волн электромагнитного спектра. Излучение, испускаемое люминофором, направляется на фотоэлементы и растения в парнике соответственно.

Источник света, соответствующий настоящему изобретению, включает люминофор, соответствующий настоящему изобретению, и испускающий излучение элемент, который

испускает излучение в первом диапазоне длин волн электромагнитного спектра. Люминофор превращает излучение первого диапазона длин волн в излучение второго диапазона длин волн. Испускающий излучение элемент действует в качестве источника возбуждения для люминофора. Источник света испускает излучение по меньшей мере

во втором диапазоне длин волн люминофора. В особом варианте осуществления источника света, соответствующего настоящему изобретению, источник света включает по меньшей мере один дополнительный люминофор, который испускает красный, желтый, зеленый и/или синий свет для

улучшения рабочих характеристик источника света. Источник света, соответствующий настоящему изобретению, предпочтительно образован из флуоресцентной лампы, цветного СИД, белого СИД или системы на основе возбуждения УФ-лазером или пурпурным лазером.

Испускающий излучение элемент предпочтительно образован из плазмы разряда высокого давления или плазмы разряда низкого давления, из УФ неорганического светодиода (СИД) или пурпурно-синего неорганического светодиода (СИД), или лазера, или лазерного диода. Испускающий излучение элемент может быть образован из СИД. Он включает разные типы неорганического СИД, такие как сверхяркий светодиод, СИД с верхним свечением и СИД с боковым свечением, которые находятся в пластмассовом или керамическом корпусе и включают светоизлучающий элемент, который испускает излучение в первом диапазоне длин волн, предпочтительно в УФ-А и пурпурно-синей области.

Люминесцентный борофосфатный люминофор, соответствующий настоящему изобретению, можно получить с помощью проводимой при высокой температуре твердофазной реакции смеси оксидов элементов-компонентов или соединений, которые превращаются в соответствующие оксиды при нагревании. Обычно исходные смеси предпочтительно нагревать в две стадии. Полученный продукт необходимо измельчить после охлаждения, проводимого после каждой операции нагревания. Последнюю операцию нагревания обычно проводят в восстановительной атмосфере (т.е. 70% N_2 -30% H_2) и получают европий в необходимом двухвалентном состоянии.

Ниже условия проведения синтеза более подробно описаны с помощью нескольких примеров. В примерах описаны типичные условия и материалы, но они не являются ограничивающими. Специалисты в данной области техники могут найти некоторые другие пути получения люминофора, например замену сырья на другие разлагающиеся соли, например карбонаты на оксалаты, ацетаты, нитраты; использование других методик смешивания, таких как использование шаровой мельницы, вибрационной мельницы и других; изменение температуры, атмосферы и длительности высокотемпературной твердотельной реакции, использование методик золь-гель или пиролиза распыляемого вещества и других.

ПРИМЕР 1

Готовят смесь из 1,380 г K_2CO_3 , 4,020 г $BaCO_3$, 0,106 г Eu_2O_3 , 1,298 г H_3BO_3 и 4,601 г $NH_4H_2PO_4$. Сырье отвешивают в агатовую ступку и равномерно перемешивают. Эту смесь помещают в тигли из оксида алюминия. Тигли, накрытые пластинкой из оксида

алюминия, нагревают в печи на воздухе в течение 4 ч при температуре, равной 400°C. После охлаждения и измельчения продукт подвергают операции нагревания в течение 8 ч при 900°C в потоке в атмосфере 70% N₂-30% H₂ в закрытом тигле из оксида алюминия. После охлаждения и измельчения получают люминесцентный материал, обладающий составом, описываемым формулой KВa_{0,97}Eu_{0,03}ВР₂О₈. По данным рентгенографии представляется, что кристаллический порошок обладает кристаллической структурой фазы KВaВР₂О₈.

ПРИМЕР 2

Готовят смесь из 1,380 г K₂CO₃, 2,644 г BaCO₃, 0,886 г SrCO₃, 0,106 г Eu₂O₃, 1,298 г H₃BO₃ и 4,601 г NH₄H₂PO₄. Эту смесь нагревают в течение 4 ч в печи на воздухе при температуре, равной 400°C. После охлаждения и измельчения продукт подвергают операции нагревания в течение 10 ч при 900°C в потоке в атмосфере 70% N₂ - 30% H₂ в закрытом тигле из оксида алюминия. После охлаждения и измельчения получают люминесцентный материал, обладающий составом, описываемым формулой KВa_{0,67}Sr_{0,30}Eu_{0,03}ВР₂О₈. По данным рентгенографии представляется, что кристаллический порошок обладает кристаллической структурой фазы KВaВР₂О₈. Интенсивность люминесценции этого образца составляет примерно 135% по сравнению с интенсивностью для образца в примере 1 при возбуждении при 340 нм.

ПРИМЕР 3

Готовят смесь из 1,380 г K₂CO₃, 3,236 г BaCO₃, 0,300 г CaCO₃, 0,106 г Eu₂O₃, 1,298 г H₃BO₃ и 4,601 г NH₄H₂PO₄. Эту смесь нагревают в течение 6 ч в печи на воздухе при температуре, равной 400°C. После охлаждения и измельчения продукт подвергают операции нагревания в течение 12 ч при 900°C в потоке в атмосфере 70% N₂-30% H₂ в закрытом тигле из оксида алюминия. После охлаждения и измельчения получают люминесцентный материал, обладающий составом, описываемым формулой KВa_{0,82}Ca_{0,15}Eu_{0,03}ВР₂О₈. По данным рентгенографии представляется, что кристаллический порошок обладает кристаллической структурой фазы KВaВР₂О₈. Интенсивность люминесценции этого образца составляет примерно 126% по сравнению с интенсивностью для образца в примере 1 при возбуждении при 340 нм.

ПРИМЕР 4

Готовят смесь из 1,106 г K₂CO₃, 0,202 г Na₂CO₃, 3,828 г BaCO₃, 0,106 г Eu₂O₃, 1,298 г H₃BO₃ и 4,601 г NH₄H₂PO₄. Эту смесь нагревают в течение 4 ч в печи на воздухе при температуре, равной 400°C. После охлаждения и измельчения продукт подвергают операции нагревания в течение 9 ч при 900°C в потоке в атмосфере 70% N₂ - 30% H₂ в закрытом тигле из оксида алюминия. После охлаждения и измельчения получают люминесцентный материал, обладающий составом, описываемым формулой K_{0,8}Na_{0,2}Вa_{0,97}Eu_{0,03}ВР₂О₈. Интенсивность люминесценции этого образца составляет примерно 120% по сравнению с интенсивностью для образца в примере 1 при возбуждении при 340 нм.

ПРИМЕР 5

Готовят смесь из 1,106 г K₂CO₃, 0,148 г Li₂CO₃, 3,828 г BaCO₃, 0,106 г Eu₂O₃, 1,298 г H₃BO₃ и 4,601 г NH₄H₂PO₄. Эту смесь нагревают в течение 4 ч в печи на воздухе при температуре, равной 400°C. После охлаждения и измельчения продукт подвергают операции нагревания в течение 9 ч при 900°C в потоке в атмосфере 70% N₂ - 30% H₂ в

закрытом тигле из оксида алюминия. После охлаждения и измельчения получают люминесцентный материал, обладающий составом, описываемым формулой $K_{0,8}Li_{0,2}Ba_{0,97}Eu_{0,03}BP_2O_8$. Интенсивность люминесценции этого образца составляет примерно 80% по сравнению с интенсивностью для образца в примере 1 при возбуждении при 340 нм.

ПРИМЕР 6

Готовят смесь из 1,382 г K_2CO_3 , 0,163 г ZnO , 3,434 г $BaCO_3$, 0,106 г Eu_2O_3 , 1,298 г H_3BO_3 и 4,601 г $NH_4H_2PO_4$. Эту смесь нагревают в течение 4 ч в печи на воздухе при температуре, равной 400°C. После охлаждения и измельчения продукт подвергают операции нагревания в течение 9 ч при 900°C в потоке в атмосфере 70% N_2 - 30% H_2 в закрытом тигле из оксида алюминия. После охлаждения и измельчения получают люминесцентный материал, обладающий составом, описываемым формулой $KBa_{0,87}Zn_{0,1}Eu_{0,03}BP_2O_8$. Интенсивность люминесценции этого образца составляет примерно 105% по сравнению с интенсивностью для образца в примере 1 при возбуждении при 340 нм.

ПРИМЕР 7

Готовят смесь из 1,382 г K_2CO_3 , 0,070 г Sm_2O_3 , 3,710 г $BaCO_3$, 0,140 г Eu_2O_3 , 1,298 г H_3BO_3 и 4,601 г $NH_4H_2PO_4$. Эту смесь нагревают в течение 4 ч в печи на воздухе при температуре, равной 400°C. После охлаждения и измельчения продукт подвергают операции нагревания в течение 9 ч при 900°C в потоке в атмосфере 70% N_2 - 30% H_2 в закрытом тигле из оксида алюминия. После охлаждения и измельчения получают люминесцентный материал, обладающий составом, описываемым формулой $KBa_{0,94}Eu_{0,04}Sm_{0,02}BP_2O_8$. Интенсивность люминесценции этого образца составляет примерно 98% по сравнению с интенсивностью для образца в примере 1 при возбуждении при 340 нм.

ПРИМЕР 8

Готовят смесь из 1,382 г K_2CO_3 , 0,078 г Yb_2O_3 , 3,710 г $BaCO_3$, 0,140 г Eu_2O_3 , 1,298 г H_3BO_3 и 4,601 г $NH_4H_2PO_4$. Эту смесь нагревают в течение 4 ч в печи на воздухе при температуре, равной 400°C. После охлаждения и измельчения продукт подвергают операции нагревания в течение 9 ч при 900°C в потоке в атмосфере 70% N_2 - 30% H_2 в закрытом тигле из оксида алюминия. После охлаждения и измельчения получают люминесцентный материал, обладающий составом, описываемым формулой $KBa_{0,94}Eu_{0,04}Yb_{0,02}BP_2O_8$. Интенсивность люминесценции этого образца составляет примерно 85% по сравнению с интенсивностью для образца в примере 1 при возбуждении при 340 нм.

В таблице 1 приведены характеристики люминесценции легированных посредством Eu^{2+} люминофоров $KMBP_2O_8$ при разных концентрациях легирующего Eu^{2+} .

Таблица 1

Образцы	$\text{KBa}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BP}_2\text{O}_8$	Центр пика (нм)	Координаты цвета		ПШП В (нм)	Относительная интенсивность (%)
			x	y		
ВР 0009	$x = 0,005$	454,5	0,2342	0,2877	146	71
ВР 0010	$x = 0,01$	461,6	0,2312	0,2919	145	94
ВР 0011	$x = 0,02$	464,5	0,2323	0,2999	144	98
ВР 0012	$x = 0,03$	468,2	0,2275	0,2914	139	100
ВР 0013	$x = 0,05$	468,8	0,2410	0,3105	147	94
ВР 0014	$x = 0,08$	468,0	0,2419	0,3317	147	87
ВР 0015	$x = 0,10$	474,6	0,2407	0,3174	148	60

В таблице 2 приведены характеристики люминесценции легированных посредством Eu^{2+} люминофоров $\text{KBa}_{1-y}\text{Sr}_y\text{BP}_2\text{O}_8$ ($0 \leq y \leq 1,0$) при различных содержаниях Sr.

Таблица 2

Образцы	$\text{KBa}_{0,97-y}\text{Sr}_y\text{Eu}_{0,03}\text{BP}_2\text{O}_8$	Центр пика (нм)	Координаты цвета		ПШПВ (нм)	Относительная интенсивность (%)
			x	y		
ВР 0012	$y = 0$	468,2	0,2275	0,2914	139	100
ВР 0027	$y = 0,05$	466,3	0,2238	0,2861	132	107
ВР 0028	$y = 0,10$	462,5	0,2152	0,2699	122	119
ВР 0029	$y = 0,15$	458,3	0,2081	0,2556	114	127
ВР 0030	$y = 0,20$	458,4	0,2054	0,2488	110	130
ВР 0031	$y = 0,25$	457,7	0,2020	0,2421	106	132
ВР 0032	$y = 0,30$	458,1	0,1988	0,2353	102	135
ВР 0033	$y = 0,50$	456,3	0,1904	0,2181	93	130
ВР 0047	$y = 0,97$	454,5	0,1906	0,2067	91	73

В таблице 3 приведены характеристики люминесценции легированных посредством Eu^{2+} люминофоров $\text{KBa}_{1-z}\text{Ca}_z\text{BP}_2\text{O}_8$ ($0 \leq z \leq 0,30$) при различных содержаниях Ca.

Таблица 3

Образцы	$\text{KBa}_{0,97-z}\text{Ca}_z\text{Eu}_{0,03}\text{BP}_2\text{O}_8$	Центр пика (нм)	Координаты цвета		ПШПВ (нм)	Относительная интенсивность (%)
			x	y		
БР 0012	$z = 0$	468,2	0,2275	0,2914	139	79
БР 0020	$z = 0,03$	463,3	0,2230	0,2848	131	100
БР 0021	$z = 0,05$	461,5	0,2178	0,2736	124	106
БР 0022	$z = 0,10$	458,9	0,2049	0,2450	108	119
БР 0023	$z = 0,15$	453,9	0,1972	0,2270	99	127
БР 0025	$z = 0,30$	450	0,1957	0,2193	95	101

Описанные выше другие характеристики и преимущества настоящего изобретения станут более понятными при рассмотрении приведенных чертежей, на которых представлено следующее:

Фиг. 1. Типичные порошковые рентгенограммы $\text{KBa}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BP}_2\text{O}_8$ ($x=0,05$);

Фиг. 2. Типичные спектры возбуждения и испускания $\text{KBa}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BP}_2\text{O}_8$ ($x=0,05$);

Фиг. 3. Зависимость от температуры люминесценции легированного посредством Eu^{2+} KBaBP_2O_8 ;

Фиг. 4. Спектры испускания люминофора $\text{KBa}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BP}_2\text{O}_8$ при разных концентрациях легирующего Eu^{2+} ;

Фиг. 5. Типичные порошковые рентгенограммы легированных посредством Eu^{2+} люминофоров $\text{K}(\text{Ba},\text{Sr})\text{BP}_2\text{O}_8$ и $\text{K}(\text{Ba},\text{Ca})\text{BP}_2\text{O}_8$;

Фиг. 6. Спектры возбуждения (вставка) и испускания легированного посредством Eu^{2+} $\text{K}(\text{Ba},\text{Sr})\text{Eu}_{0,03}\text{BP}_2\text{O}_8$ при различных содержаниях Sr и Ba;

Фиг. 7. Спектры возбуждения (вставка) и испускания легированного посредством Eu^{2+} $\text{K}(\text{Ba},\text{Ca})\text{Eu}_{0,03}\text{BP}_2\text{O}_8$ при различных содержаниях Ca и Ba;

Фиг. 8. Спектры испускания легированного посредством Eu^{2+} KBaBP_2O_8 , частично замещенного с помощью Na;

Фиг. 9. Спектры испускания легированного посредством Eu^{2+} KBaBP_2O_8 , частично замещенного с помощью Li; и

Фиг. 10. Спектры испускания легированного посредством Eu^{2+} KBaBP_2O_8 , частично замещенного с помощью Zn.

На фиг. 1 приведены типичные порошковые рентгенограммы $\text{KBa}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BP}_2\text{O}_8$ ($x=0,05$), а именно $\text{KBa}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{BP}_2\text{O}_8$, по сравнению с KBaBP_2O_8 .

На фиг. 2 приведены типичные спектры возбуждения и испускания $\text{KBa}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BP}_2\text{O}_8$ ($x=0,05$), а именно $\text{KBa}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{BP}_2\text{O}_8$.

На фиг. 3 приведена зависимость от температуры люминесценции легированного посредством Eu^{2+} люминофора KBaBP_2O_8 при возбуждении при 405 нм по сравнению с YAG:Ce^{3+} .

На фиг. 4 приведены спектры испускания $\text{KBa}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BP}_2\text{O}_8$ люминофора при разных концентрациях легирующего Eu^{2+} в диапазоне от $x=0,005$ до $x=0,10$.

На фиг. 5 приведены типичные порошковые рентгенограммы $\text{KBa}_{0,67}\text{Ca}_{0,3}\text{Eu}_{0,03}\text{BP}_2\text{O}_8$, $\text{KBa}_{0,87}\text{Ca}_{0,1}\text{Eu}_{0,03}\text{BP}_2\text{O}_8$ и $\text{KBa}_{0,77}\text{Sr}_{0,2}\text{Eu}_{0,03}\text{BP}_2\text{O}_8$ по сравнению с KBaBP_2O_8 и KSrBP_2O_8 .

На фиг. 6 приведены спектры возбуждения (вставка) и испускания $\text{KBa}_{0,97}\text{Eu}_{0,03}\text{BP}_2\text{O}_8$, $\text{KBa}_{0,87}\text{Sr}_{0,1}\text{Eu}_{0,03}\text{BP}_2\text{O}_8$, $\text{KBa}_{0,77}\text{Sr}_{0,2}\text{Eu}_{0,03}\text{BP}_2\text{O}_8$, $\text{KBa}_{0,67}\text{Sr}_{0,3}\text{Eu}_{0,03}\text{BP}_2\text{O}_8$, и $\text{KSr}_{0,97}\text{Eu}_{0,03}\text{BP}_2\text{O}_8$.

На фиг. 7 приведены спектры возбуждения (вставка) и испускания $\text{KBa}_{0,97}\text{Eu}_{0,03}\text{BP}_2\text{O}_8$, $\text{KBa}_{0,92}\text{Ca}_{0,05}\text{Eu}_{0,03}\text{BP}_2\text{O}_8$, $\text{KBa}_{0,87}\text{Ca}_{0,1}\text{Eu}_{0,03}\text{BP}_2\text{O}_8$, $\text{KBa}_{0,82}\text{Ca}_{0,15}\text{Eu}_{0,03}\text{BP}_2\text{O}_8$ и $\text{KBa}_{0,67}\text{Ca}_{0,3}\text{Eu}_{0,03}\text{BP}_2\text{O}_8$.

На фиг. 8 приведены спектры испускания легированного посредством Eu^{2+} KBaBP_2O_8 и для случая, когда К частично замещен с помощью Na.

На фиг. 9 приведены спектры испускания легированного посредством Eu^{2+} KBaBP_2O_8 и для случая, когда К частично замещен с помощью Li.

На фиг. 10 приведены спектры испускания легированного посредством Eu^{2+} KBaBP_2O_8 и для случая, когда Ва частично замещен с помощью Zn.

Формула изобретения

1. Люминофор, который поглощает излучение в первом диапазоне длин волн электромагнитного спектра, составляющем от 250 нм до 420 нм, и испускает излучение во втором диапазоне длин волн электромагнитного спектра, составляющем от 400 нм до 700 нм, где люминофор представляет собой борофосфат, активированный ионами двухвалентных редкоземельных металлов, и описывается следующей общей формулой:



в которой:

А обозначает по меньшей мере один ион одновалентного щелочного металла, выбранный из группы, включающей Li, K, Na, Rb и Cs;

М обозначает по меньшей мере один ион двухвалентного металла, выбранный из группы, включающей Ca, Sr, Ba, Be, Mg и Zn;

RE обозначает по меньшей мере один двухвалентный ион, выбранный из группы, включающей редкоземельные металлы Eu, Sm и Yb, где по меньшей мере один из ионов двухвалентных редкоземельных металлов Eu, Sm и/или Yb действует как активатор; и $0 < x \leq 0,2$.

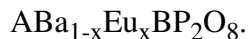
2. Люминофор по п. 1, в котором RE включает по меньшей мере ион двухвалентного редкоземельного металла Eu, который действует как активатор.

3. Люминофор по п. 1, в котором RE дополнительно включает по меньшей мере один двухвалентный ион, выбранный из группы, включающей Yb и/или Sm, который действует как соактиватор.

4. Люминофор по п. 1, в котором А обозначает К; М обозначает по меньшей мере один ион двухвалентного металла, выбранный из группы, включающей Ca, Sr, Ba и Zn; RE содержит по меньшей мере один ион двухвалентного редкоземельного металла, выбранный из группы, включающей Eu, Sm и Yb, который действует как активатор; $x \leq 0,1$.

5. Люминофор по п. 2, в котором А обозначает по меньшей мере один ион

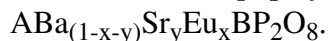
одновалентного щелочного металла, выбранный из группы, включающей Li, K и Na; M обозначает Ba; RE обозначает Eu; и $x \leq 0,1$, что приводит к общей формуле:



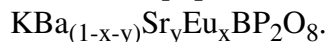
6. Люминофор по п. 5, в котором A обозначает K, что приводит к общей формуле:



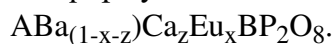
7. Люминофор по п. 2, в котором A обозначает по меньшей мере один ион одновалентного щелочного металла, выбранный из группы, включающей Li, K и Na; M включает Ba и Sr; RE обозначает Eu; и в котором $x \leq 0,1$, $0 < y < 1,0$ и $(x+y) < 1,0$, что приводит к общей формуле:



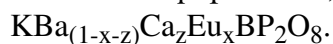
8. Люминофор по п. 7, в котором A обозначает K, что приводит к общей формуле:



9. Люминофор по п. 2, в котором A обозначает по меньшей мере один ион одновалентного щелочного металла, выбранный из группы, включающей Li, K и Na; M включает Ba и Ca; RE обозначает Eu; и в котором $x \leq 0,1$, и $0 < z \leq 0,3$; что приводит к общей формуле:

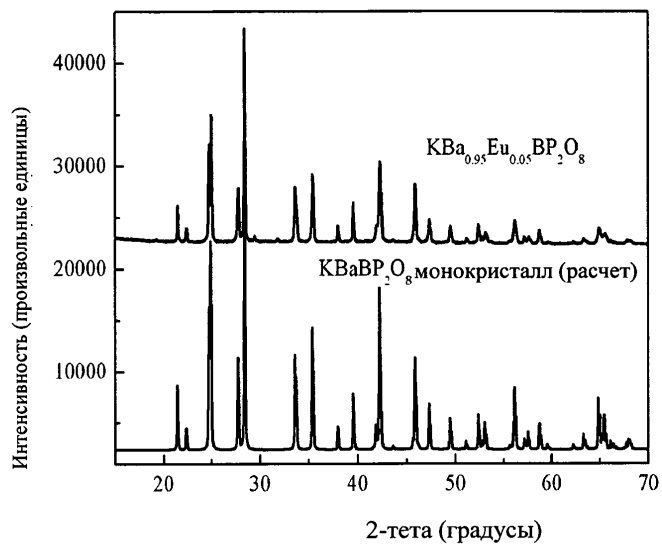


10. Люминофор по п. 9, в котором A обозначает K, что приводит к общей формуле:

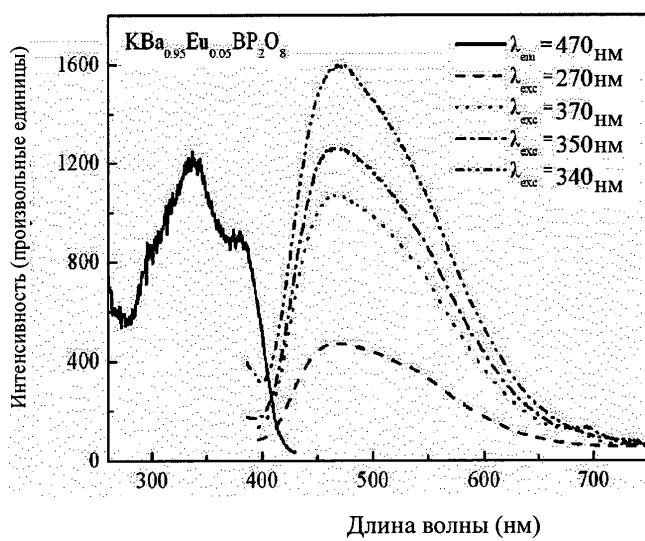


11. Источник света, включающий люминофор по одному из пп. 1-10 и испускающий излучение элемент, который испускает излучение в первом диапазоне длин волн электромагнитного спектра, составляющем от 250 нм до 420 нм.

1/5

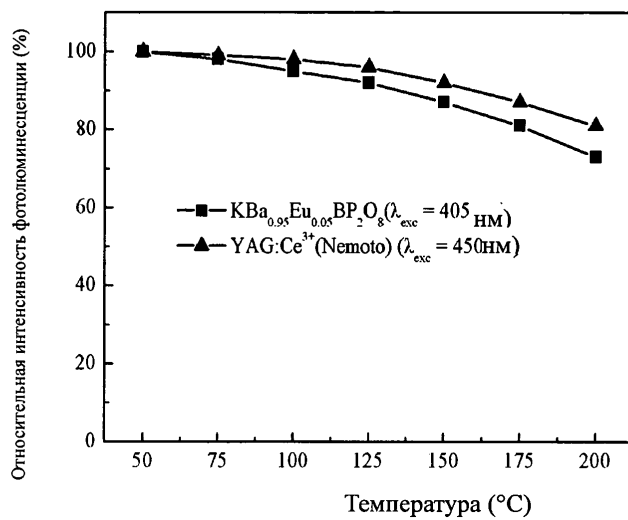


Фиг. 1

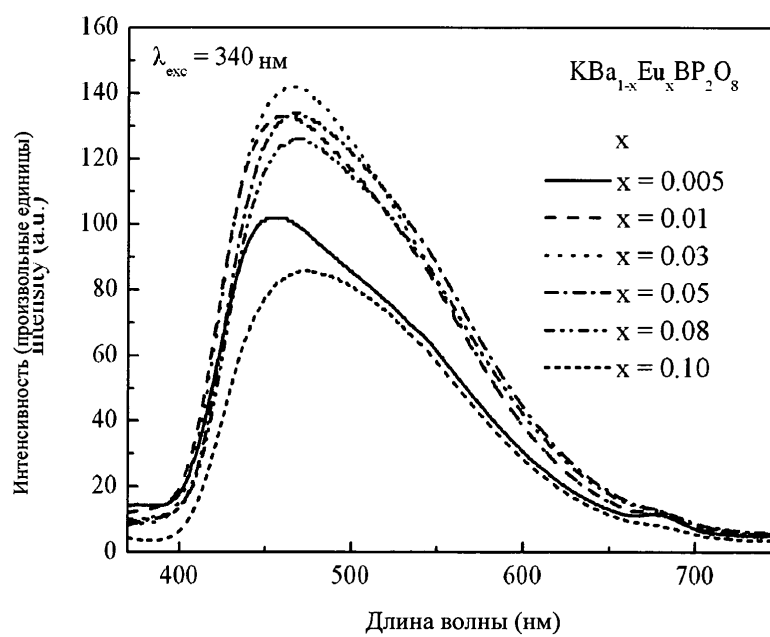


Фиг. 2

2/5

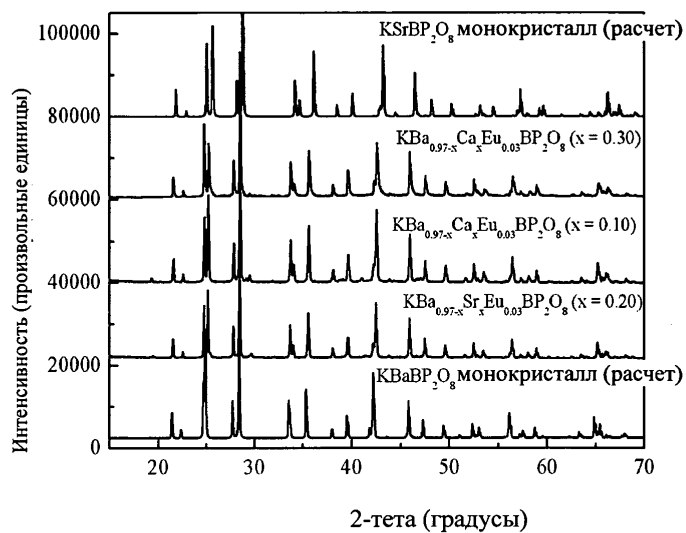


Фиг. 3

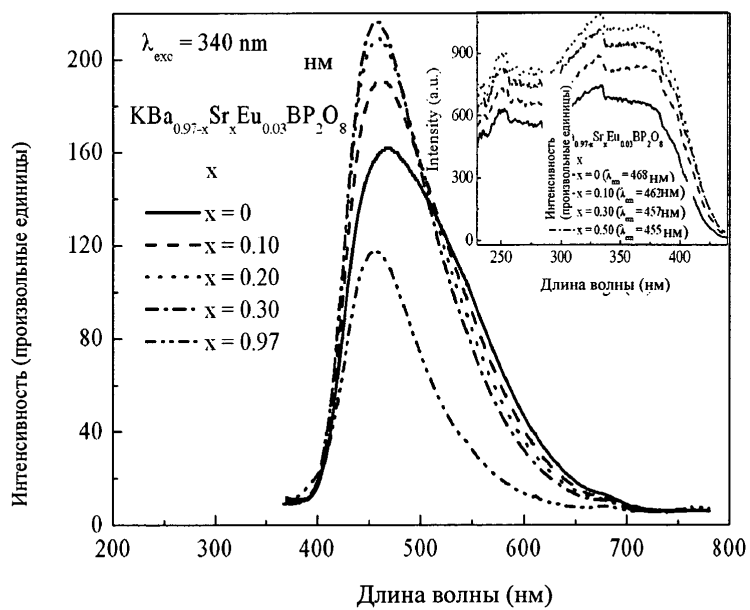


Фиг. 4

3/5

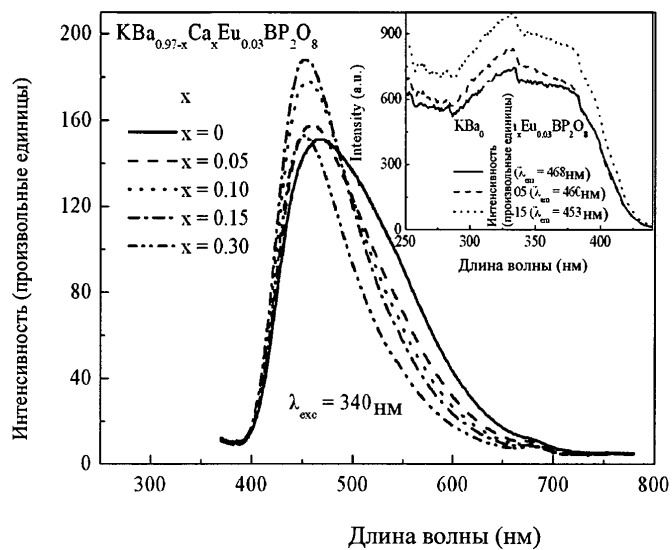


Фиг. 5

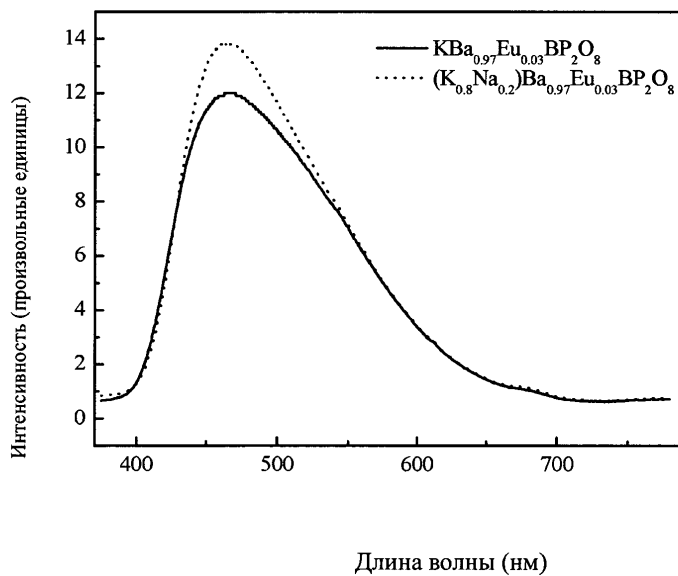


Фиг. 6

4/5

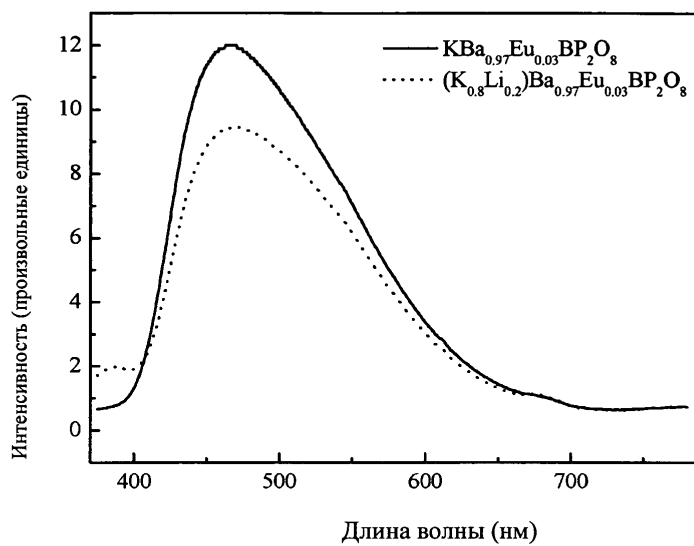


Фиг. 7

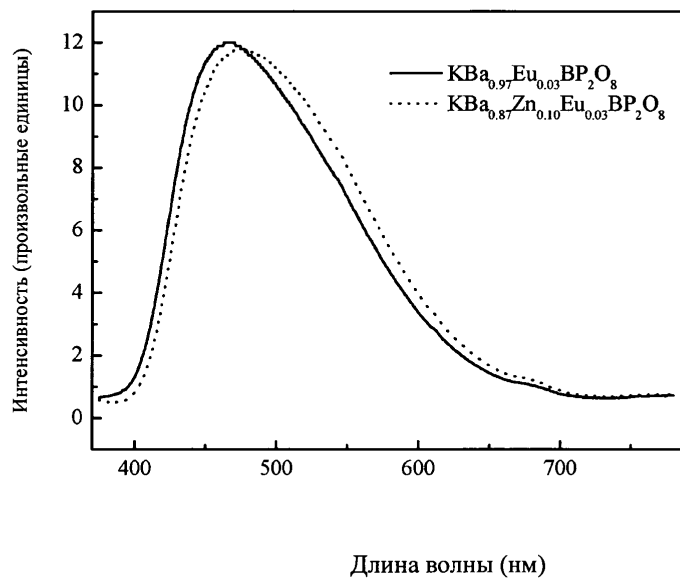


Фиг. 8

5/5



Фиг. 9



Фиг. 10