



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104870607 A

(43) 申请公布日 2015. 08. 26

(21) 申请号 201280077930. 6

(22) 申请日 2012. 12. 28

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2015. 06. 23

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/CN2012/087751 2012. 12. 28

(87) PCT国际申请的公布数据
W02014/101073 EN 2014. 07. 03

(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 顾景涛 段成军 李依群

(74) 专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限
责任公司 11287

代理人 王允方

(51) Int. Cl.
G09K 11/77(2006. 01)

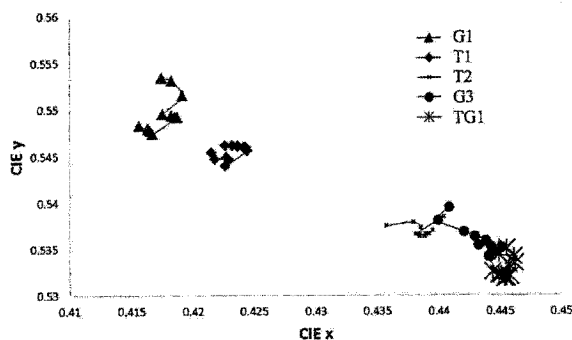
权利要求书2页 说明书18页 附图13页

(54) 发明名称

以含铽铝酸盐为主的黄绿到黄的发光磷光体

(57) 摘要

本文揭示含铽 (Tb) 的以铝酸镧为主的黄绿到黄发光磷光体, 其用于白光 LED、一般照明以及 LED 和背光显示器中。所述磷光体可进一步含钆 (Gd)。所述磷光体包含具有式 $(\text{Lu}_{1-x}\text{A}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 的经铈激活的以铝酸镧为主的黄绿到黄发光磷光体, 其中 A 是 Gd 和 Tb 中的至少一者, 且 $0.1 \leq x \leq 1.0$, 其中所述磷光体经配置以发射峰值发射波长介于约 550nm 到约 565nm 范围内的光, 且其中所述磷光体含有至少一些 Tb。



1. 一种经铈激活的以铝酸镧为主的黄绿到黄发光磷光体, 其具有式 $(\text{Lu}_{1-x}\text{Tb}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$, 其中 x 介于约 0.1 到小于 1.0 范围内, 且其中所述磷光体经配置以吸收波长介于约 380nm 到约 480nm 范围内的激发辐射, 且发射峰值发射波长介于约 550nm 到约 565nm 范围内的光。

2. 根据权利要求 1 所述的以铝酸镧为主的黄绿到黄发光磷光体, 其中 x 介于约 0.3 到小于 1.0 范围内。

3. 根据权利要求 1 所述的以铝酸镧为主的黄绿到黄发光磷光体, 其中所述激发辐射的波长介于约 420nm 到约 480nm 范围内。

4. 根据权利要求 1 所述的以铝酸镧为主的黄绿到黄发光磷光体, 其中所述式为 $(\text{Lu}_{0.91-x}\text{Tb}_x\text{Ce}_{0.09})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 。

5. 根据权利要求 3 所述的以铝酸镧为主的黄绿到黄发光磷光体, 其中 x 介于 0.3 到 0.5 范围内且包括端点。

6. 根据权利要求 1 所述的以铝酸镧为主的黄绿到黄发光磷光体, 其进一步包括稀土元素钆 (Gd)。

7. 根据权利要求 6 所述的以铝酸镧为主的黄绿到黄发光磷光体, 其中所述式为 $(\text{Lu}_{1-x-y}\text{Tb}_x\text{Gd}_y)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$, 且其中 x 介于约 0.1 到小于 1.0 范围内, y 大于 0, 且 $x+y<1$ 。

8. 根据权利要求 6 所述的以铝酸盐为主的黄绿到黄发光磷光体, 其中所述式为 $(\text{Lu}_{0.91-x-y}\text{Tb}_x\text{Gd}_y\text{Ce}_{0.09})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, 且其中 y 大于 0, 且 $x+y<1$ 。

9. 根据权利要求 8 所述的以铝酸盐为主的黄绿到黄发光磷光体, 其中 $x=0.3$ 且 $y=0.2$ 。

10. 根据权利要求 1 所述的以铝酸盐为主的黄绿到黄发光磷光体, 其进一步包括卤素。

11. 根据权利要求 10 所述的以铝酸盐为主的黄绿到黄发光磷光体, 其中所述卤素以取代方式含于晶体内。

12. 根据权利要求 10 所述的以铝酸盐为主的黄绿到黄发光磷光体, 其中所述卤素含于所述晶体间隙内。

13. 一种经铈激活的以铝酸镧为主的黄绿到黄发光磷光体, 其具有式 $(\text{Lu}_{1-x}\text{Tb}_x)_3\text{A}_z\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{C}_{2z}:\text{Ce}$, 且其中:

A 是 Mg、Sr、Ca 和 Ba 中的至少一者;

B 是 F、Cl、Br 和 I 中的至少一者;

$0.001 \leq x < 1.0$; 且

$0 < z \leq 0.5$ 。

14. 根据权利要求 13 所述的以铝酸盐为主的黄绿到黄发光磷光体, 其进一步包括稀土元素钆 (Gd)。

15. 一种白光照明系统, 其包含:

发射波长介于 200nm 到 480nm 范围内的激发源;

发红光磷光体或发绿光磷光体中的至少一者; 和

经铈激活的包含铽的以铝酸镧为主的黄绿到黄发光磷光体, 其中所述磷光体经配置以发射峰值发射波长介于约 550nm 到约 565nm 范围内的光。

16. 根据权利要求 15 所述的白光照明系统, 其中所述经铈激活的以铝酸镧为主的黄绿

到黄发光磷光体经配置以吸收波长介于约 380nm 到约 480nm 范围内的激发辐射。

17. 根据权利要求 15 所述的白光照明系统,其中所述发红光磷光体的发射波长介于 600nm 到 660nm 范围内。

18. 根据权利要求 15 所述的白光照明系统,其中所述发绿光磷光体的发射波长介于 500nm 到 545nm 范围内。

19. 根据权利要求 15 所述的白光照明系统,其中所述发红光磷光体为氮化物。

20. 根据权利要求 19 所述的白光照明系统,其中所述氮化物是 $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{N}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 和 $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{AlSi}_4\text{N}_7:\text{Eu}^{2+}$ 中的至少一者。

21. 根据权利要求 15 所述的白光照明系统,其中所述发绿光磷光体为硅酸盐。

22. 根据权利要求 21 所述的白光照明系统,其中所述硅酸盐具有式 $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 。

以含铽铝酸盐为主的黄绿到黄的发光磷光体

技术领域

[0001] 本发明的实施例涉及以含有稀土铽 (Tb) 的铝酸盐为主的黄绿到黄的发光磷光体。所述磷光体可应用于多种不同的技术领域,包括一般照明系统、以白光 LED 为主的白光照明系统、信号灯、指示灯等,以及显示器应用,例如显示器背光、电浆显示面板、以 LED 为主的显示面板等。

背景技术

[0002] 本发明的实施例涉及在由铈激活并在掺杂有稀土铽 (Tb) 时发射位于电磁光谱的黄绿到黄部分中的可见光的以铝酸盐为主的磷光体。磷光体还可包括稀土镧 (Lu) 和 / 或 钆 (Gd)。片语“位于电磁光谱的黄绿到黄部分中的可见光”经定义以指峰值发射波长为约 550nm 到约 600nm 的光。所述磷光体可用于商业市场,其中白光是使用所谓的“白光 LED”产生,应注意,作为题外话,由于发光二极管发射特定单色光而非由人眼视为白色的波长的组合,所以此术语多少为误称。但所述术语仍然盘踞在照明工业的词汇中。

[0003] 过去,曾使用 YAG:Ce (经铈激活的钇铝酸盐石榴石) 来供应上文所提到照明系统中的光的黄色成份。与其它磷光体主体、尤其那些以硅酸盐、硫酸盐、次氨基硅酸盐和氧代基 - 次氨基硅酸盐为主者相比, YAG:Ce 在由蓝光激发时具有相对较高的吸收效率,在高温度和湿度环境中稳定,且具有高量子效率 (QE>95%),所有白色均显示宽发射光谱。

[0004] 除在一些情况下色彩再现不充分外,使用 YAG:Ce 为主的磷光体的一缺点在于,此磷光体的峰值发射太长,即朝向用作例如背光应用中的发光光源的橙色或红色太深。对 YAG:Ce 的替代是掺杂铈的 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 化合物 (LAG:Ce),其具有与 YAG:Ce 相同的结晶结构、与以钇为主的化合物相似的温度和湿度稳定性以及相同量子效率。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;在镧情形下,此峰值波长为约 540nm。然而,此发射波长仍不足够短以致于无法在适当情形下理想地用于某些应用,例如背光应用和一般照明应用。

[0005] 因此,业内、尤其在与背光技术和一般照明相关的领域中需要就温度和湿度稳定性而言与石榴石结构相当、但同时具有介于约 550nm 到约 600nm 范围内的峰值发射波长的磷光体。根据本发明实施例,这些挑战可通过提供包括稀土铽 (Tb) 的以铝酸镧 (Lu) 为主的磷光体来解决。磷光体还可包括稀土钆 (Gd)。

发明内容

[0006] 本发明的实施例涉及含有铽 (Tb) 的以铝酸镧为主的黄绿和黄的发光磷光体,且在一些实施例中除 Tb 外还含钆 (Gd)。这些磷光体可用于白光 LED、一般照明应用以及 LED 和背光显示器中。

[0007] 在本发明的一实施例中,磷光体可包含经铈激活的包含铽 (Tb)、铝 (Al) 和氧 (O) 的以铝酸镧为主的黄绿到黄发光磷光体,其中磷光体经配置以吸收波长介于约 380nm 到约 480nm 范围内的激发辐射,且发射峰值发射波长介于约 550nm 到约 600nm 范围内的光。以

铝酸盐为主的黄绿到黄发光磷光体可通过波长介于约 420nm 到约 480nm 范围内的辐射来激发。磷光体可具有式 $(\text{Lu}_{1-x}\text{Tb}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$, 其中 x 介于约 0.1 到小于 1.0 范围内, 且其中磷光体经配置以吸收波长介于约 380nm 到约 480nm 范围内的激发辐射, 且发射峰值发射波长介于约 550nm 到约 565nm 范围内的光。磷光体可进一步包括稀土元素钆 (Gd) 且具有式 $(\text{Lu}_{1-x-y}\text{Tb}_x\text{Gd}_y)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$, 其中 x 介于约 0.1 到小于 1.0 范围内, y 大于 0, 且 $x+y<1$ 。此外, 含 Tb 磷光体在介于 20℃ 到 220℃ 范围内的温度内可具有对于 x 和 y 坐标二者小于 0.005 的 CIE 坐标位移—所述磷光体的特定实例包括 $(\text{Lu}_{0.61}\text{Tb}_{0.3}\text{Ce}_{0.09})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 $(\text{Lu}_{0.41}\text{Tb}_{0.5}\text{Ce}_{0.09})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 和 $(\text{Lu}_{0.41}\text{Gd}_{0.2}\text{Tb}_{0.3}\text{Ce}_{0.09})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 。

[0008] 在本发明的另一实施例中, 磷光体包含具有式 $(\text{Lu}_{1-x-y}\text{A}_x\text{Ce}_y)_3\text{B}_z\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{C}_{2z}$ 的经铈激活的以铝酸盐为主的黄绿到黄发光磷光体; 其中 A 为 Tb; B 是 Mg、Sr、Ca 和 Ba 中的至少一者; C 是 F、Cl、Br 和 I 中的至少一者; $0.001 \leq x \leq 1.0$; $0.001 \leq y \leq 0.2$; 且 $0 \leq z \leq 0.5$ 。

[0009] 在本发明的另一实施例中, 磷光体包含由式 $(\text{Lu}_{0.91-x}\text{A}_x\text{Ce}_{0.09})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 表示的经铈激活的以铝酸盐为主的黄绿到黄发光磷光体。在此处, A 为 Tb, 且可进一步包括 Gd; 且 x 介于约 0.001 到约 1.0 范围内。

[0010] 根据本发明的其它实施例, 白光照明系统可包含: 发射波长在 200nm 到 480nm 范围内的激发源; 发红光磷光体或发绿光磷光体中的至少一者; 和经铈激活的以含铈铝酸镨为主的黄绿到黄发光磷光体, 其中磷光体经配置以发射峰值发射波长介于约 550nm 到约 565nm 范围内的光。经铈激活的以铝酸镨为主的黄绿到黄发光磷光体可经配置以吸收波长介于约 380nm 到约 480nm 范围内的激发辐射。经铈激活的以铝酸镨为主的黄绿到黄发光磷光体可进一步包含钆。

附图说明

[0011] 在结合附图审阅对本发明的特定实施例的以下描述后, 那些所属领域技术人员将明了本发明的这些和其它方面和特征。

[0012] 图 1 展示具有不同 MgF_2 添加剂浓度的 $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的 SEM 形貌, 其图解说明随 MgF_2 添加剂的量增加, 粒径变大且更均匀;

[0013] 图 2 是一系列具有不同 MgF_2 添加剂浓度的实例性 $\text{Y}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 磷光体的 x 射线衍射 (XRD) 图案;

[0014] 图 3 是一系列具有不同 MgF_2 添加剂浓度的实例性 $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 磷光体的 x 射线衍射 (XRD) 图案;

[0015] 图 4 是一系列具有 5wt % MgF_2 添加剂和 5wt % SrF_2 添加剂的实例性 $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 磷光体的 x 射线衍射 (XRD) 图案;

[0016] 图 5 是一系列具有不同 MgF_2 添加剂含量的实例性 $\text{Y}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 磷光体的发射光谱, 所述发射光谱是通过用蓝光 LED 激发磷光体获得;

[0017] 图 6 是在蓝光 LED 激发下一系列具有不同 MgF_2 添加剂浓度的实例性 $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 磷光体的正规化发射光谱;

[0018] 图 7 是在蓝光 LED 激发下具有不同 MgF_2 添加剂浓度的 $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 磷光体的发射光谱;

[0019] 图 8 是在蓝光 LED 激发下具有不同 MgF_2 添加剂含量的 $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 磷光体的

正规化发射光谱 ; 结果展示利用某一量的 MgF_2 添加剂, $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的发射峰移位到较短波长, 且 MgF_2 添加剂的量越大, 发射峰波长越短 ;

[0020] 图 9 是具有 5wt % MgF_2 和 5wt % SrF_2 添加剂的 $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 磷光体的正规化发射光谱, 其中磷光体已经蓝光 LED 激发 ; 比较所述结果与不含卤化盐添加剂的对照样品 ; 结果说明 MgF_2 合成化合物的发射峰移位到比 SrF_2 合成化合物的发射峰短的波长 ;

[0021] 图 10 展示随 SrF_2 添加剂的浓度增加, 一系列实例性 $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 磷光体的发射波长如何减小 ;

[0022] 图 11 是一系列具有不同 MgF_2 添加剂浓度的实例性 $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 磷光体的正规化激发光谱, 其展示在 MgF_2 添加剂浓度增加时, 激发光谱变更窄 ;

[0023] 图 12 展示与商业 Ce:YAG 磷光体相比, 含有 5wt % MgF_2 添加剂的实例性 $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 磷光体的温度依赖性 ;

[0024] 图 13 展示包括实例性以铝酸盐为主的发绿光磷光体的白光 LED 的光谱, 所述发绿光磷光体具有式 $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 且含有 5wt % SrF_2 添加剂 ; 所述白光 LED 还包括具有式 $(\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 的红光磷光体, 且在用发射蓝光的 InGaN LED 激发绿光和红光磷光体二者时, 所得白光具有色彩性质 CIE $x = 0.24$, 且 CIE $y = 0.20$;

[0025] 图 14 是具有以下组份的白光 LED 的光谱 : 蓝光 InGaN LED、分别具有 3wt % 或 5wt % MgF_2 或 SrF_2 添加剂且具有式 $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的绿光石榴石、具有式 $(\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 的红光氮化物或具有式 $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 的硅酸盐, 其中白光具有色坐标 CIE ($x = 0.3, y = 0.3$) ;

[0026] 图 15 是图 14 的白光 LED 系统的光谱, 此情况是在 3,000K 下测量 ;

[0027] 图 16A-B 展示, 这些卤化铝酸盐的峰值发射波长随 Gd 含量增加而总体介于约 550nm 到约 580nm 范围内, 其中对于 Ba 系列, Ba 含量按化学计量固定在 0.15, 且其中 Sr 含量按化学计量固定在 0.34 ;

[0028] 图 17A-B 是 Ba 系列和 Sr 系列磷光体二者的 x 射线衍射图案, 其发光度数据绘示于图 16A-B 中 ;

[0029] 图 18-20 是根据本发明实施例由蓝光光源激发的代表性含 Tb 和 / 或含 Gd 磷光体的光发射光谱 ; 所述光谱绘制随光发射波长变化的光致发光强度 ;

[0030] 图 21 是峰值发射波长对 Gd 或 Tb 浓度的曲线, 且因此展示 Gd 和 / 或 Tb 内含物的量对峰值光发射波长的作用 ;

[0031] 图 22 是对于具有图 21 中所研究的不同 Gd 浓度和 Tb 浓度的同一系列磷光体, 光致发光强度对峰值发射波长的曲线 ; 且

[0032] 图 23 是对于一系列经历温度增加的实例性磷光体针对 CIE x 坐标绘制的 CIE y 坐标的图表 ; 数据展示温度增加会减小 CIE y 坐标 CIE y 坐标的值且增加 CIE x 坐标的值。

具体实施方式

[0033] 现将参考图式详细描述本发明的实施例, 所述图式经提供作为本发明的说明性实例以使那些所属领域技术人员能够实践本发明。应注意, 下文的图和实例并不打算将本发明的范围限于单一实施例, 但其它实施例可借助所描述或所说明的元件中的一些或全部进行互换。此外, 在可使用已知组件部分或完全地实施本发明的某些元件时, 仅描述所述已知

组件的为理解本发明所必需的那些部分,且省略所述已知组件的其它部分的详细描述以免模糊本发明。除非本文中另有明确陈述,否则在本发明说明书中,不应将展示单数组件的实施例视为限制性;而是,本发明打算涵盖包括多个相同组件的其它实施例,且反之亦然。此外,申请人并不打算将说明书或权利要求书中的任一术语视为不常见或特殊含义,除非明确地如此指出。此外,本发明涵盖与文中以说明方式提到的已知组件的当前和未来已知的等效物。

[0034] 过去,经稀土铈激活的钇铝石榴石化合物(YAG:Ce)是磷光体材料的最常用选择之一,如果所需应用是高功率LED照明或非特定一般性冷白光照明,那么可制造YAG:Ce。如可预期,在供应所得白光的蓝光组份的LED芯片和磷光体的激发辐射二者的情形下,在一般照明中需要高效组份,其中磷光体通常供应所得产物白光的黄/绿成份。

[0035] 如本揭示内容的前述部分中所论述,YAG:Ce证实有此所需高效率,具有大于约95%的量子效率,且因此改良此数字看起来将是一项艰巨的任务。但业内已知LED芯片的效率随发射波长的减小而增加,且因此,无论如何理论上看起来,如果与在较短波长下发射的LED芯片配对的磷光体可由那些较短波长激发,那么将增强一般照明系统的效率。不幸地,伴随此策略的问题是,当YAG:Ce磷光体的蓝光激发辐射的波长降低到低于约460nm的程度时,其发射效率会减小。

[0036] 当然,此反弹是YAG:Ce实际上仅与具有不小于约450nm到460nm的发射波长的LED芯片配对的情形。但业内也已知,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)。因而断定,如果以石榴石为主的磷光体的激发范围相对于YAG:Ce磷光体可朝向较短波长延伸,那么可增强所述系统的效率。因此,本发明的目标之一包括改变此阴离子多面体的结构和性质以使激发范围发生移位,磷光体“需要”在维持(或甚至改良)许多石榴石显示的增强性质的同时可见比传统YAG:Ce短的波长。

[0037] 本发明将分成以下部分:首先,将给出本发明卤化铝酸盐的化学描述(使用化学计量式),然后简单描述可用于产生其的可行合成方法。其后将论述本发明卤化铝酸盐的结构、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后的波长和光致发光变化。最后,利用实例性数据呈递这些黄绿和黄发光磷光体可在白光照明、一般照明和背光应用中所发挥的作用。

[0038] 以卤化铝酸盐为主的本发明磷光体的化学描述

[0039] 本发明的以铝酸盐为主的黄到绿发光磷光体含有碱土和卤素成份二者。这些掺杂剂用于实现所需光发射强度和光谱性质,但碱土和卤素同时取代提供一种自给电荷平衡的事实也是偶然的。此外,可存在与晶胞尺寸的总体变化相关的其它有利补偿;尽管用Sc、La、Gd和/或Tb中的任一者取代Lu(呈个别或组合形式)往往可扩大或缩小晶胞的尺寸,但用卤素取代氧时可出现相反作用。

[0040] 使用若干方式描述本发明磷光体的式。在一实施例中,掺杂铈的以铝酸盐为主的发绿光磷光体可由式 $\text{Lu}_{1-a-b-c}\text{Y}_a\text{Tb}_b\text{Al}_c)_3(\text{Al}_{1-d}\text{B}_d)_5(\text{O}_{1-e}\text{C}_e)_{12}:\text{Ce}, \text{Eu}$ 来描述,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,其极有效地使发射波长移位到较短值。这些化

合物在本发明中可称为“以卤化 LAG 为主”的铝酸盐,或简称为“卤化铝酸盐”。

[0041] 在替代实施例中,本发明的以铝酸盐为主的黄到绿发光磷光体可由式 $(Y, A)_3(Al, B)_5(O, C)_{12}:Ce^{3+}$ 来描述,其中 A 是 Tb、Gd、Sm、La、Lu、Sr、Ca 和 Mg 中的至少一者,包括那些元素的组合,其中那些元素对 Y 的取代量按化学计量介于约 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,且这些元素以按化学计量介于约 0.1% 到约 100% 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,以按化学计量介于约 0.1% 到约 100% 范围内的量取代氧。

[0042] 在替代实施例中,本发明的以铝酸盐为主的黄到绿发光磷光体可由式 $(Y_{1-x}Ba_x)_3Al_5(O_{1-y}C_y)_{12}:Ce^{3+}$ 来描述,其中 x 和 y 各自介于约 0.001 到约 0.2 的范围内。

[0043] 在替代实施例中,以铝酸盐为主的黄绿到绿发光磷光体可由式 $(A_{1-x}^{3+}B_x^{2+})_mAl_5(O_{1-y}^{2-}C_y^{1-})_n:Ce^{3+}$ 来描述,其中 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; $0 \leq x \leq 0.5$; $0 < y \leq 0.5$; $2 \leq m \leq 4$; 且 $10 \leq n \leq 14$ 。

[0044] 在替代实施例中,以铝酸盐为主的黄绿到绿发光磷光体可由式 $(A_{1-x}^{3+}B_x^{2+})_mAl_5(O_{1-y}^{2-}C_y^{1-})_n:Ce^{3+}$ 来描述,其中 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 $10 \leq n \leq 14$;前提条件是 m 不等于 3。

[0045] 在替代实施例中,以铝酸盐为主的黄绿到绿发光磷光体可由式 $(A_{1-x}^{3+}B_x^{2+})_mAl_5(O_{1-y}^{2-}C_y^{1-})_n:Ce^{3+}$ 来描述,其中 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 $10 \leq n \leq 14$;前提条件是 m 不等于 12。

[0046] 在替代实施例中,以铝酸盐为主的黄到绿发光磷光体可由式 $(Lu_{1-x-y}A_xCe_y)_3B_zAl_5O_{12}C_{2z}$ 来描述,其中 A 是 Sc、La、Gd 和 Tb 中的至少一者;B 是碱土 Mg、Sr、Ca 和 Ba 中的至少一者;C 是卤素元素 F、Cl、Br 和 I 中的至少一者;且参数 x、y、z 的值是 $0 \leq x \leq 0.5$; $0.001 \leq y \leq 0.2$; 且 $0.001 \leq z \leq 0.5$ 。应注意,对于本发明中的所述式,“……中的至少一者”意指所述群组中的元素可以个别或组合形式出现在磷光体中,其中所述群组中的任一元素的任何组合均为允许的,条件是所述群组的总量就总体化学计量量而言满足指定给其的规定。

[0047] 所属领域技术人员将了解,如果将 C 和 B 组份添加到呈碱土盐(例如 $B^{2+}C_2$)形式的材料的起始混合物中,那么在诸如烧结等处理步骤后,C 卤素与 B 碱土的量之间的关系无法总是以 2:1 的预期比率(按化学计量来说)存在于磷光体产物中。这是因为已知卤素组份具有挥发性,且在一些情况下,一些 C 相对于 B 有所损失以使最终磷光体产物中 B 对 C 的比率小于 2:1。因此,在本发明的替代实施例中,在式 $(A_{1-x}^{3+}B_x^{2+})_mAl_5(O_{1-y}^{2-}C_y^{1-})_n:Ce^{3+}$ 中 C 的量比 $2z$ 小以数值计最多 5% 的量。在各个其它实施例中,C 的量比 $2z$ 小按化学计量最多 10%、25% 和 50% 的量。

[0048] 合成

[0049] 可使用任一种方法来合成本发明的以铝酸盐为主的黄绿到黄发光磷光体,方法可涉及固态反应机制以及液体混合技术二者。液体混合包括诸如共沉淀和溶胶-凝胶技术等方法。

[0050] 制备的一实施例涉及固态反应机制,其包含以下步骤:

[0051] (a) 组合所需量的起始材料 CeO_2 、 Y_2O_3 、镧盐(包括镧的硝酸盐、碳酸盐、卤化物和/或氧化物)、其它稀土 Sc、La、Gd 和 Tb 的盐和 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、Cl、Br 和 I 组成的群组的卤素),以形成起始粉末的混合物;

[0052] (b) 使用任一常规方法(例如球磨)干式混合步骤(a)的起始粉末混合物,且使用球磨的典型混合时间大于约 2 小时(在一实施例中为约 8 小时);

[0053] (c) 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)中将步骤(b)的混合起始粉末烧约 6 小时到约 12 小时;

[0054] (d) 压碎步骤(c)的烧结产物,并用水将其洗涤;和

[0055] (e) 干燥步骤(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。

[0056] 本发明铝酸盐可通过液体混合技术来合成。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 H.-L. 李(H.-L. Li)等人描述于标题为“通过共沉淀途径制造透明铈掺杂镧铝石榴石陶瓷(Fabrication of Transparent Cerium-Doped Lutetium Aluminum Garnet Ceramics by Co-Precipitation Routes)”,美国陶瓷学会杂志(J. Am. Ceram. Soc.) 89[7]2356-2358(2006)的论文中。这些非卤化 LAG 化合物不含碱土成份。所述论文的全文并入本文中,如所预计一样,可使用相似共沉淀方法来产生本发明的具有碱土成份的卤化 LAG。

[0057] 使用溶胶-凝胶技术合成卤化 YAG 化合物的实例已描述于 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 6,013,199 中。这些(可能)卤化 YAG 化合物不含碱土成份。此专利的全文并入本文中,如所预计一样,可使用相似溶胶-凝胶方法来产生本发明的具有碱土成份的卤化 YAG 化合物。

[0058] 图 1 展示实例性 $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 磷光体的 SEM 形貌,所述磷光体具有不同的 MgF_2 添加剂浓度,是通过上文所描述的固态机制合成。由扫描电子显微镜(SEM)揭露的形貌展示随 MgF_2 添加剂的量增加,粒径变大且更均匀。磷光体的粒径为约 10 微米到 15 微米。

[0059] 本发明黄绿到黄发光铝酸盐的晶体结构

[0060] 本发明黄绿到黄铝酸盐的晶体结构与钇铝石榴石 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 相似,且与此充分研究的 YAG 化合物一样,本发明铝酸盐可属于 Ia3d 空间群(第 230 号)。关于 YAG 的此空间群已由 Y. 库鲁(Y. Kuru)等人论述于标题为“作为 Ca 和 Si 清除剂的钇铝石榴石(Yttrium Aluminum Garnet as a Scavenger for Ca and Si)”,美国陶瓷学会杂志 91[11]3663-3667(2008)的论文中。如 Y. 库鲁等人所描述,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 Y^{3+} 占据多重度 24、威科夫(Wyckoff)字母“c”和位点对称 2.22 的位置,且 O^{2-} 原子占据多重度 96、威科夫字母“h”和位点对称 1 的位置。两个 Al^{3+} 离子位于八面体 16(a)位置上,而剩余三个 Al^{3+} 离子位于四面体 24(d)位点上。

[0061] YAG 晶胞的晶格参数是 $a = b = c = 1.2008\text{nm}$ 且 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。而预期用镧取代钇以扩大晶胞的尺寸,并不预期改变晶胞轴之间的角度,且所述材料将保留其立方体特征。

[0062] 图 2 展示一系列具有不同 MgF_2 添加剂浓度的实例性 $\text{Y}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 磷光体的 x 射线衍射 (XRD) 图案,其展示碱土金属和卤素 (MgF_2) 组份的添加如何使高角度衍射峰移位到较高 2θ 值。此意味着晶格常数相对于无碱土 / 卤素的 YAG 组份变小,且进一步指示 Mg^{2+} 被纳入晶格中,占据 Y^{3+} 位置。

[0063] 图 3 以类似于图 2 的方式展示一系列实例性磷光体的 x 射线衍射 (XRD) 图案,只是此时化合物系列是具有不同 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非以钇为主的化合物。

[0064] 图 4 展示一系列具有 5wt% MgF_2 和 5wt% SrF_2 添加剂的实例性 $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 磷光体的 x 射线衍射 (XRD) 图案:此实验展示 Mg 成份对 Sr 成份的比较。数据展示在 $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 晶格中具有 MgF_2 添加剂的情况下,高角度衍射峰移动到较大 2θ 值,此意味着晶格常数变小。或者,在具有 SrF_2 添加剂的情况下,高角度衍射峰移动到较小 2θ 值,此意味着晶格常数增加。那些所属领域技术人员应明了, Mg^{2+} 和 Sr^{2+} 二者均纳入 $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 晶格中且占据 Lu^{3+} 位置。由于离子半径为 $0.72\text{\AA}$ 的 Mg^{2+} 小于 Lu^{3+} ($0.86\text{\AA}$), 而 Sr^{2+} ($1.18\text{\AA}$) 大于 Lu^{3+} , 所以这些峰发生移位。

[0065] 碱土和卤素对光学性质的影响的机制

[0066] 在本发明的一实施例中, Ce^{3+} 是以铝酸盐为主的磷光体中的发光激活剂。 Ce^{3+} 离子的 4f 与 5d 能阶之间的跃迁对应于用蓝光激发磷光体;从磷光体发射绿光是相同电子跃迁的结果。在铝酸盐结构中, Ce^{3+} 位于由 6 个氧离子的多阴离子结构形成的八面体位点的中心处。那些所属领域技术人员应了解,根据晶体场理论,周围阴离子 (其也可描述为配体) 引起中心阳离子的 5d 电子上的静电势。5d 能阶分裂为 $10Dq$, 其中已知 Dq 取决于具体配体物质。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, 当氧离子由卤离子代替时, Dq 将相应地减小。

[0067] 此暗示带隙能量 (即, 4f 与 5d 电子能阶之间的能量差) 将随在围绕激活剂离子的多阴离子笼中氧离子经卤离子取代而增加。此是为何发射峰随卤素取代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, 相应阳离子也可代替一部分 Lu (和 / 或 Sc、La、Gd 和 Tb) 含量。如果代替 Lu (和 / 或其它稀土) 的阳离子是较小阳离子, 那么结果为发射峰朝向光谱的蓝端移位。所发射荧光具有比原本可发生的波长短的波长。相反, 如果代替 Lu 的阳离子是较大阳离子 (例如 Sr 或 Ba), 那么结果为发射峰朝向光谱的红端移位。在此情形下, 所发射荧光具有较长波长。

[0068] 与卤化物的作用组合, 如果需要蓝移, 那么作为碱土取代物的 Mg 为比 Sr 更好的选择, 且此将以实验方式展示于本发明的以下部分中。也已知 LAG 发射峰由于自旋轨道耦合为双峰。在发生蓝移时, 具有较短波长的发射偏移且其强度相应地增加。此趋势不仅有助于发射的蓝移, 而且也增强光致发光。

[0069] 图 5 是一系列具有不同 MgF_2 添加剂含量的实例性 $\text{Y}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 磷光体的发射光谱, 所述发射光谱是通过用蓝光 LED 激发磷光体获得。此数据展示随 MgF_2 的量增加, 光致发光强度增加且峰值发射波长移位到较短值。尽管在图 5 上未展示, 但本发明人具有针对在起始粉末中添加 5wt% BaF_2 的数据: 此磷光体展示相对于所述三种含镁磷光体光致发光强度显著增加, 且峰值发射波长与 1wt% 样品的峰值发射波长大致相同。

[0070] 图 5 数据的正规化版本展示于图 6 中。图 6 是在蓝光 LED 激发下相同系列的具有不同 MgF_2 添加剂浓度的实例性 $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 磷光体的正规化发射光谱,但其中将光致发光强度正规化到单一值以突出 $\text{Y}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的发射峰随 MgF_2 添加剂的量增加而移位到短波长。 MgF_2 添加剂的量越大,发射峰值波长越短。此是与由 $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 磷光体所证实相同的趋势,如其后将证实。

[0071] 图 7 是一系列具有不同 MgF_2 添加剂含量的实例性 $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 磷光体的发射光谱,所述发射光谱是通过用蓝光 LED 激发磷光体获得。此数据类似于图 5 的数据,只是研究以镱为主而非以铈为主的化合物。与铈数据一样,镱的此数据展示发射波长的移位的相似趋势,但光致发光强度的那些趋势可能不相似。

[0072] 图 7 的 $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 发射光谱已经正规化以强调添加卤素盐对峰值发射波长的作用;数据的正规化版本展示于图 8 中。如在铈的情形下,随 MgF_2 添加剂的量增加,峰值发射移位到较短波长;即, MgF_2 添加剂的量越大,发射峰值波长越短。在 MgF_2 添加剂的量从 0 (无添加剂) 增加到约 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。

[0073] 图 5 到图 8 中的每一图表将其相应光谱绘制为具有增加添加剂浓度的一系列磷光体组合 (以无添加剂开始,且以 5wt% 的系列的最高浓度结束)。为强调 SrF_2 添加剂与 MgF_2 添加剂的比较;换言之,具有 Sr 碱土和氟含量的磷光体与具有 Mg 碱土和氟含量的磷光体,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% SrF_2 的磷光体和具有 5wt% MgF_2 的磷光体。磷光体以样品 $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 为主。

[0074] 图 9 中的发射光谱数据已经正规化以更好地强调对因纳入卤素和碱土产生的光学性质的作用。在用蓝光 LED 激发时,结果说明在添加 MgF_2 和 SrF_2 的情况下,发射峰移位到较短波长。无添加剂的 $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 样品在约 550nm 下展示峰值发射波长;具有 5wt% SrF_2 添加剂的峰值发射波长移位到约 535nm,且具有 5wt% MgF_2 添加剂的波长甚至进一步移位到约 510nm。

[0075] 图 10 展示随 SrF_2 添加剂的浓度增加,一系列实例性 $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 磷光体的发射波长如何减小。峰值发射波长已绘制为随 SrF_2 添加剂的量变化;测试具有 1wt%、2wt%、3wt% 和 5wt% 的 SrF_2 添加剂含量的样品。结果展示对于 1wt% 和 2wt% 样品,峰值发射波长大致相同,波长为约 535nm;随 SrF_2 添加剂增加到 3wt%,峰值发射波长减小到约 533nm。在 SrF_2 添加剂进一步增加到 5wt% 的情况下,峰值波长急剧下降到约 524nm。

[0076] 激发光谱和温度依赖性

[0077] 图 11 是一系列具有不同 MgF_2 添加剂浓度的实例性 $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 磷光体的正规化激发光谱,其展示在 MgF_2 添加剂浓度增加时,激发光谱变更窄。数据展示,本发明的以铝酸盐为主的发绿光磷光体呈现介于约 380nm 到约 480nm 范围内的宽波长频带,在所述范围内磷光体可被激发。

[0078] 本发明石榴石磷光体的热稳定性是由具有 5wt% MgF_2 添加剂的含镱化合物 $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 例示;在图 12 中比较其与市售磷光体 $\text{Ce}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的热稳定性。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 更好。

[0079] 背光和白光照明系统应用

[0080] 根据本发明的其它实施例,本发明的以铝酸盐为主的发绿光磷光体可用于白光照

明系统（通常称为“白光 LED”）和背光配置中以用于显示器应用。所述白光照明系统包含：辐射源，其经配置以发射波长大于约 280nm 的辐射；和掺杂卤阴离子的绿光铝酸盐磷光体，所述磷光体经配置以吸收至少一部分来自辐射源的辐射，且发射峰值波长介于 480nm 到约 650nm 范围内的光。

[0081] 图 13 展示白光 LED 的光谱，所述白光 LED 包括具有式 $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 且具有 5wt% SrF_2 添加剂的实例性以铝酸盐为主的发绿光磷光体。此白光 LED 进一步包括具有式 $(\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 的红光磷光体。当用发射蓝光的 InGaN LED 激发绿光铝酸盐和红光氮化物磷光体二者时，所得白光显示色坐标 CIE $x = 0.24$ ，且 CIE $y = 0.20$ 。

[0082] 图 14 是具有以下组份的白光 LED 的光谱：蓝光 InGaN LED、具有 3wt% 或 5wt% 添加剂且具有式 $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的绿光石榴石、具有式 $(\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 的红光氮化物或具有式 $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 的硅酸盐，其中白光具有色坐标 CIE ($x = 0.3, y = 0.3$)。展示最明显双重峰的样品是标记“EG3261+R640”者，其中 EG3261 标识表示与在约 640nm 下发射的红光 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_2) + R640 和 LAG (5wt% SrF_2) + R640 的两个峰证实 500nm 到 650nm 的波长范围内所感知白光的更均匀发射，此为业内所需属性。

[0083] 图 15 是图 14 的白光 LED 系统的光谱，此情况是在 3,000K 下测量。

[0084] 在本发明的实施例中，可与绿光铝酸盐结合使用的红光氮化物可具有通式 $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ ，其中红光氮化物可进一步包含可选卤素，且其中红光氮化物磷光体中的氧杂质含量可小于等于约 2 重量%。黄绿硅酸盐可具有通式 $(\text{Mg}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ ，其中碱土可个别地或以任一组合出现在化合物中，且其中磷光体可经 F、Cl、Br 或 I（再次，呈个别地或任一组合形式）卤化。

[0085] 呈表形式的光学和物理数据

[0086] 实例性数据的概述制表于表 1 和表 2 中。表 1 中是具有 3 种不同 MgF_2 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 汇总具有四种不同 SrF_2 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_2 和 SrF_2 添加剂将发射峰值波长移位到较短波长，其中发射强度随 MgF_2 和 SrF_2 浓度的增加而增加。粒径也随 MgF_2 和 SrF_2 添加剂浓度的增加而增加。

[0087] 表 1. 具有不同 MgF_2 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

[0088]

MgF_2 (wt %)	CIE x	CIE y	发射峰值波长(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

[0089] 表 2 具有不同 SrF_2 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

[0090]

SrF ₂ (wt%)	CIE x	CIE y	发射峰值波长(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

[0091] 以铝酸盐为主的掺杂有稀土的黄绿到黄发光磷光体

[0092] 本发明人测试了特定系列的黄绿到黄发光卤化铝酸盐的稀土掺杂,其中磷光体具有通式 $(\text{Lu}_{1-x-y}\text{A}_x\text{Ce}_y)_3\text{B}_z\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{C}_{2z}$ 。如上文所揭示, A 是 Sc、La、Gd 和 Tb 中的至少一者; B 是碱土 Mg、Sr、Ca 和 Ba 中的至少一者; C 是卤素元素 F、Cl、Br 和 I 中的至少一者; 且参数 x、y、z 的值是 $0 \leq x \leq 0.5$; $0.001 \leq y \leq 0.2$; 且 $0.001 \leq z \leq 0.5$ 。在此系列磷光体中, 稀土掺杂剂是 Gd, 且碱土是 Ba 或 Sr。在此系列实验中测试的所有化合物中的卤素均为 F。所测试特定铝酸盐的式展示于表 3 中。

[0093] 表 3. B = Ba 且 B = Sr 且 x、y 和 z 值不同的 $(\text{Lu}_{1-x-y}\text{Gd}_x\text{Ce}_y)_3\text{B}_z\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{F}_{2z}$ 的测试结果

[0094]

组合物	CIE x	CIE y	发射峰值波长 (nm)	相对 PL 强度 (%)	粒径 D50 (μm)
$(\text{Lu}_{0.90}\text{Gd}_{0.07}\text{Ce}_{0.03})_3\text{Ba}_{0.15}\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{F}_{0.30}$	0.424	0.543	554	114	12.02
$(\text{Lu}_{0.80}\text{Gd}_{0.17}\text{Ce}_{0.03})_3\text{Ba}_{0.15}\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{F}_{0.30}$	0.453	0.525	565	111	11.15
$(\text{Lu}_{0.64}\text{Gd}_{0.33}\text{Ce}_{0.03})_3\text{Ba}_{0.15}\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{F}_{0.30}$	0.480	0.505	576	101	9.59

[0095]

$(\text{Lu}_{0.94}\text{Gd}_{0.03}\text{Ce}_{0.03})_3\text{Sr}_{0.34}\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{F}_{0.68}$	0.413	0.550	551	132	15.61
$(\text{Lu}_{0.90}\text{Gd}_{0.07}\text{Ce}_{0.03})_3\text{Sr}_{0.34}\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{F}_{0.68}$	0.429	0.545	555	138	12.94
$(\text{Lu}_{0.84}\text{Gd}_{0.13}\text{Ce}_{0.03})_3\text{Sr}_{0.34}\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{F}_{0.68}$	0.436	0.537	558	122	14.44

[0096] 对于本发明而言,发绿光定义为具有约 500nm 到约 550nm 的峰值发射波长。发射从约 550nm 延伸到约 600nm 可描述为含有从黄绿色变成黄色的波长。在所描述实验中,添加 Gd 掺杂使磷光体从实质上发绿光的样品转化成实质上黄光样品; 尽管未展示,但增加 Gd 浓度(对于 Ba 样品从约 0.33, 且对于 Sr 样品从约 0.13) 甚至进一步使发射进一步朝向电磁光谱的黄色区域移位和移位到黄色区域中。使之一般化可较为困难,由于峰值发射波长不仅取决于除镱外所存在的稀土掺杂剂(例如,除 Lu 外的 Gd)的选择和含量,且还取决于所纳入碱土和卤素的选择和量。在本发明中,卤化铝酸盐定义为在约 550nm 到约 600nm 的波长下在电磁光谱的黄绿到黄色区域中发射。发绿光卤化铝酸盐在实质上介于约 500nm 到

约 550nm 范围内的峰值波长下发射。对于发绿光铝酸盐,参见 2011 年 7 月 12 日提出申请的美国专利申请案第 13/181,226 号,其与本申请案授予同一受让人,且其全文以引用方式并入本文中。

[0097] 表 3 和图 16A-B 中的数据展示,这些卤化铝酸盐的峰值发射波长随 Gd 含量增加而总体介于约 550nm 到约 580nm 范围内,其中对于 Ba 系列,Ba 含量按化学计量固定在 0.15,且其中对于 Sr 系列,Sr 含量按化学计量固定在 0.34(所述浓度是化学计量,或以数值计,而非以重量计)。对于所有样品,Ce 激活剂含量也按化学计量固定在 0.03。特定而言,对于 Ba 样品,随 Gd 的量按化学计量从 0.07 增加到 0.17 增加到 0.33,峰值发射波长分别从 554nm 增加到 565nm 增加到 576nm。对于 Sr 样品,随 Gd 的量按化学计量从 0.03 增加到 0.07 增加到 0.13,峰值发射波长分别从 551nm 增加到 555nm 增加到 558nm。

[0098] Ba 系列中的实际化合物分别为 $(\text{Lu}_{0.90}\text{Gd}_{0.07}\text{Ce}_{0.03})_3\text{Ba}_{0.15}\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{F}_{0.30}$ 、 $(\text{Lu}_{0.80}\text{Gd}_{0.17}\text{Ce}_{0.03})_3\text{Ba}_{0.15}\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{F}_{0.30}$ 和 $(\text{Lu}_{0.64}\text{Gd}_{0.33}\text{Ce}_{0.03})_3\text{Ba}_{0.15}\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{F}_{0.30}$ 。Sr 系列中的所测试实际化合物分别为 $(\text{Lu}_{0.94}\text{Gd}_{0.03}\text{Ce}_{0.03})_3\text{Sr}_{0.34}\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{F}_{0.68}$ 、 $(\text{Lu}_{0.90}\text{Gd}_{0.07}\text{Ce}_{0.03})_3\text{Sr}_{0.34}\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{F}_{0.68}$ 和 $(\text{Lu}_{0.84}\text{Gd}_{0.13}\text{Ce}_{0.03})_3\text{Sr}_{0.34}\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{F}_{0.68}$ 。

[0099] 应注意,Sr 系列在与 Ba 系列比较时发射相对较高的光致发光强度,但所属领域技术人员将了解,由于若干其它变量(例如,Gd 含量、碱土量和卤素浓度)同时变化,所以应谨慎作出结论。

[0100] 图 17A-B 中展示 Ba 系列和 Sr 系列磷光体二者的 x 射线衍射图案,其发光度数据绘示于图 16A-B 中。

[0101] 特征在于铽 (Tb) 和 / 或钆 (Gd) 的以铝酸盐为主的发黄光磷光体。

[0102] 根据本发明实施例,在某些组合物中,黄绿到黄发光卤化铝酸盐的特征在于稀土元素铽 (Tb)。本发明人已实施实验比较组合物 $(\text{Lu}_{0.91-x}\text{A}_x\text{Ce}_{0.09})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 中铽与钆的相对作用,其中 A 表示呈个别或组合形式的 Gd 和 Tb 中的至少一者。铽在周期表中毗邻钆:前者 (Tb) 具有原子数 65 和电子结构 $[\text{Xe}]4f^96s^2$,而后者 (Gd) 具有原子数 64 和电子结构 $[\text{Xe}]4f^75d6s^2$ 。式 $(\text{Lu}_{0.91-x}\text{A}_x\text{Ce}_{0.09})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 展示用铽和钆二者取代具有原子数 71、电子结构 $[\text{Xe}]4f^{14}5d6s^2$ 的稀土镧 (Lu)。

[0103] 除使用上文所描述的方法来制造以铝酸盐为主的磷光体外,还可使用以下方法。制造本文所揭示的以铝酸盐为主的新颖磷光体的方法并不限于任一制造方法,但可以例如在包括以下各项的三步工艺中合成:1) 掺和起始材料,2) 焙烧起始材料混合物,和 3) 对所焙烧材料执行多个工艺,包括磨碎和干燥。在一些实施例中,起始材料可包含多种粉末,例如碱土金属化合物、铝化合物和镧化合物。碱土金属化合物的实例包括碱土金属碳酸盐、硝酸盐、氢氧化物、氧化物、草酸盐、卤化物等。含铝化合物的实例包括硝酸盐、氟化物和氧化物。镧化合物的实例包括氧化镧、氟化镧和氯化镧。以实现所需最终组合物的方式掺和起始材料。在一些实施例中,以适宜比率掺和碱土、含铝化合物和镧化合物,且然后焙烧以实现所需组合物。可在第二步中焙烧所掺和的起始材料,且可使用助熔剂来增强所掺和材料的反应性(在焙烧的任一或各个阶段)。助熔剂可包含多种卤化物和硼化合物,其实例包括氟化铯、氟化钡、氯化铯、氯化钡和其组合。含硼助熔剂化合物的实例包括硼酸、硼氧化物、硼酸铯、硼酸钡和硼酸钙。

[0104] 在一些实施例中,助熔剂化合物是以莫耳%值介于约 0.01 莫耳%到 0.2 莫耳%范

围内的量使用,其中值通常可介于约 0.01 莫耳%到 0.1 莫耳%范围内且包括 0.01 莫耳%和 0.1 莫耳%。

[0105] 用于混合起始材料(含或不含助熔剂)的多种技术包括(但不限于)使用研钵、使用球磨机混合、使用 V 形混合器混合、使用正交旋转混合器混合、使用喷射磨机混合和使用搅拌机混合。起始材料可经干式混合或湿式混合,其中干式混合是指不使用溶剂的混合。可用于湿式混合工艺的溶剂包括水或有机溶剂,其中有机溶剂可为甲醇或乙醇。起始材料的混合物可通过业内已知的多种技术来焙烧。诸如电炉或燃气炉等加热器可用于焙烧。加热器并不限于任何具体类型,只要在所需温度下将起始材料混合物焙烧所需时间长度即可。在一些实施例中,焙烧温度可介于约 800℃到 1600℃范围内。在其它实施例中,焙烧时间可介于约 10 分钟到 1000 小时范围内。焙烧气氛可尤其选自空气、低压气氛、真空、惰性气体气氛、氮气气氛、氧气气氛和氧化气氛。在一些实施例中,可在还原性气氛中在介于约 100℃到约 1600℃之间将组合物焙烧约 2 小时到约 10 小时。本文所揭示的磷光体可使用溶胶-凝胶方法或固体反应方法来制备。在一些实施例中,使用金属硝酸盐来提供磷光体的二价金属组份以及以铝酸盐为主的磷光体的铝组份。在一些实施例中,供应二价金属组份的金属硝酸盐可为 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 或 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, 且提供铝的金属硝酸盐可为 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 。

[0106] 此方法可进一步包括使用金属氧化物来提供以铝酸盐为主的磷光体的氧组份的步骤。所述方法的实例包括以下步骤:a) 提供选自由以下组成的群组的原材料: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 和 Lu_2O_3 ;b) 将 Lu_2O_3 溶解于硝酸溶液中,且然后混合所需量的金属硝酸盐以形成以水为主的硝酸盐溶液;c) 加热步骤 b) 的溶液以形成凝胶;d) 将步骤 c) 的凝胶加热到约 500℃与约 1000℃之间以使硝酸盐混合物分解成氧化物混合物;和 e) 在还原性气氛中在介于约 1000℃与约 1500℃之间的温度下烧结步骤 d) 的粉末。

[0107] 表 4. 特征在于铽 (Tb) 和 / 或钆 (Gd) 的以铝酸盐为主的发黄光磷光体

[0108]

样品编号	Gd	Tb	Ce	CIE X	CIE Y	发射波长 (nm)	PL (%)
T1	0	0.3	0.09	0.415	0.549	550.1	135.6
T2	0	0.5	0.09	0.433	0.539	555.8	132.5
TG1	0.2	0.3	0.09	0.442	0.534	558.4	128.3
G1	0.2	0	0.09	0.413	0.550	550	131
G2	0.3	0	0.09	0.436	0.537	556	125
G3	0.5	0	0.09	0.448	0.530	560	121
YAG1	0	0	0.09	0.427	0.548	550	140
YAG2	0	0	0.09	0.442	0.537	557	135

[0109] 表 5. Gd 浓度

[0110]

Gd 浓度	CIE _x	CIE _y	发射 /nm	相对 PL	D50/μm

0	0.375	0.564	541.2	140	12.8
0.1	0.394	0.556	545.4	135	13.2
0.2	0.418	0.547	551.0	130	13.0
0.3	0.434	0.538	556.1	127	13.0
0.4	0.445	0.532	559.2	125	13.5
0.5	0.452	0.528	562.8	121	13.3

[0111] 表 6. Tb 浓度

[0112]

Tb 浓度	CIE _x	CIE _y	发射 /nm	相对 PL	D50/μm
0	0.375	0.564	541.2	140	12.8
0.1	0.384	0.563	542.4	138	14.0
0.3	0.415	0.549	550.1	136	13.4
0.4	0.424	0.545	552.3	134	13.6
0.5	0.430	0.541	554.8	132	13.8
0.6	0.436	0.539	556.4	131	13.5
0.75	0.444	0.533	558.3	130	13.4
0.9	0.449	0.530	560.1	129	13.0
1.0	0.453	0.528	562.0	125	13.0

[0113] 参考表 4, 那些所属领域技术人员将意识到, 表中的所有组合物均发射峰值发射波长介于约 550nm 到约 560nm 范围内的光。标记为 T1 和 T2 的前两个实体各自不含 Gd, 且分别具有 $x = 0.3$ 和 0.5 的 Tb 浓度。因此, 其组成分别为 $(\text{Lu}_{0.61}\text{Tb}_{0.3}\text{Ce}_{0.09})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 和 $(\text{Lu}_{0.41}\text{Tb}_{0.5}\text{Ce}_{0.09})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 。其以除 YAG1 和 YAG2 外表 4 中化合物的最高相对光致发光强度发射。

[0114] 从表 4 顶部的第三组合物含有浓度分别为 0.2 和 0.3 的 Gd 和 Tb, 且因此其化学计量为 $(\text{Lu}_{0.41}\text{Gd}_{0.2}\text{Tb}_{0.3}\text{Ce}_{0.09})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 。具有标识 TG1 的此化合物是以几乎与 $(\text{Lu}_{0.41}\text{Tb}_{0.5}\text{Ce}_{0.09})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 一样高的峰值发射波长 (分别为 555.4nm 对 555.8nm) 发射, 但其光致发光强度并不如仅含 Tb 和不含 Gd 的两种化合物高。后两种化合物 $(\text{Lu}_{0.61}\text{Tb}_{0.3}\text{Ce}_{0.09})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 和 $(\text{Lu}_{0.41}\text{Tb}_{0.5}\text{Ce}_{0.09})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 显示和小于 $(\text{Lu}_{0.41}\text{Gd}_{0.2}\text{Tb}_{0.3}\text{Ce}_{0.09})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的色度坐标 CIE x 和较大 CIE y 色度坐标。

[0115] 在表 4 的第四填充列 (populated row) 中展示名为 G1 的化合物 $(\text{Lu}_{0.71}\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.09})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的数据。此化合物发射峰值波长为约 550nm 的光, 此是表 4 所列化合物的群组中除 YAG1 外的最短波长。其还显示所述群组中最低的色度坐标 CIE x 。此化合物的 CIE y 坐标在所述群组中最高。含 Gd 且不含 Tb 但 Gd 含量较高的名为 G3 的相似化合物发射峰值波长在所述群组中最高的光。此化合物具有式 $(\text{Lu}_{0.41}\text{Gd}_{0.5}\text{Ce}_{0.09})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 。比较 $(\text{Lu}_{0.41}\text{Gd}_{0.5}\text{Ce}_{0.09})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 与前文所论述的 $(\text{Lu}_{0.41}\text{Tb}_{0.5}\text{Ce}_{0.09})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 化合物展示, 含 Gd 化合物发射波长于含 Tb 化合物的波长, 但含 Tb 化合物以较高光致发光强度发射。

[0116] 表 4 中标记“YAG1”和“YAG2”的两种组合物是以钇 (Y) 而非镱 (Lu) 为主, 包括这些以 Y 为主的组合物以供比较。其各自具有适当式 $(\text{Y}_{0.91}\text{Ce}_{0.09})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 。这些化合物也在 550nm 到 560nm 范围内发射。

[0117] 表 4 的数据可如图 18-20 中所展示以图表形式来展示, 图 18-20 的图还展示用于激发本发明磷光体组合物 (蓝光光源和提供“白光”光源的蓝光磷光体) 的蓝光光源 (例如 GaN LED)。图 18 是标记“G1”和“T1”的两种化合物的光致发光强度的曲线。前者具有 Gd 浓度为 $x = 0.2$ 以使式为 $(\text{Lu}_{0.71}\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.09})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的组成。峰值发射波长为约 550nm。在此处, 含 Gd 化合物 ($x = 0.2$, 上方曲线) 具有与标记“T1”的样品 (下方曲线) 几乎一致的光致发光强度和峰发射波长。

[0118] 图 19 中的两种化合物具有与图 18 中的化合物大致相同的光致发光强度, 但图 19 中的峰值发射波长略微移位到较长波长。图 19 中的上方图表为“T2”, 且其具有 $x = 0.5$ 的 Tb 浓度, 以使其组成为 $(\text{Lu}_{0.41}\text{Tb}_{0.5}\text{Ce}_{0.09})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 。图 19 中的下方曲线为样品“G2”, 且其具有 $x = 0.3$ 的 Gd 浓度, 以使其组成为 $(\text{Lu}_{0.61}\text{Gd}_{0.3}\text{Ce}_{0.09})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 。当比较这两种化合物时, 观察到含 Tb 化合物 ($x = 0.5$) 具有略高于“G2”化合物的光致发光强度和极短峰值发射波长。

[0119] 具有相对于图 19 和 18 略长的发射波长的化合物展示于图 20 中。参考图 20, 图表中的上方曲线对应于标记“TG1”的样品, 其中 Gd 浓度为 0.2 且 Tb 浓度为 0.3, 以使磷光体具有式 $(\text{Lu}_{0.41}\text{Gd}_{0.2}\text{Tb}_{0.3}\text{Ce}_{0.09})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 。图表中的下方曲线对应于标记“G3”的样品, 其中 Gd 浓度为 0.5。此化合物不含 Tb, 因此式为 $(\text{Lu}_{0.41}\text{Gd}_{0.5}\text{Ce}_{0.09})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 。在此处, 含有 Gd 和 Tb 二者的化合物显示高于含有等量但仅呈 Gd 形式的稀土 ($x = 0.5$) 的化合物的光致发光强度; 含有 Tb 和 Gd 的化合物发射略短于仅含 Gd 的化合物的波长。

[0120] 改变具有通式 $(\text{Lu}_{0.91-x}\text{A}_x\text{Ce}_{0.09})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的化合物中的 Gd 浓度或 Tb 浓度的作用展示于图 21 中。(在此实验中, A 为 Gd 或 Tb, 但其强调根据本发明的实施例, Gd 和 Tb 可以个别或组合形式存在)。参考图 21, 所属领域技术人员可观察到, 将 Gd 浓度从 $x = 0$ 增加到 $x = 0.5$ 使峰值发射波长比将 Tb 浓度从约 $x = 0$ 增加到约 $x = 1.0$ 的一系列化合物的峰值发射波长增加更快。换言之, 为使发射波长从约 542nm (其中在 $x = 0$ 时磷光体仅含 Lu) 增加到约 562nm, 需要用 Tb (对于 Tb, $x = 1$) 完全代替所有 Lu, 而此波长增加是在为所述值一半的 Gd 浓度 ($x = 0.5$, 以使得在 Gd 系列中仅一半 Lu 被代替) 下实现。

[0121] 含 Gd 系列化合物对含 Tb 系列化合物所具有的光致发光强度与峰值发射波长之间的关系展示于图 22 中。在此图表中, 针对峰值发射波长 (以 nm 表示, 在 x 轴上) 绘制纵坐标 (y 轴) 上的相对光致发光强度。对于两系列化合物, 相对光致发光强度随 Gd 或 Tb 浓度增加 (且同时随峰值发射波长增加) 而减小, 且光致发光强度在含 Gd 系列样品中比在含 Tb 样品中减小更快。

[0122] 用于构成图 21 和 22 中曲线的特定数据提供于上表 5 和上表 6 中。

[0123] 含 Tb 以及含 Tb 和 Gd 的实例性化合物的热稳定性展示于图 23 中。还展示含 Gd 但不含 Tb 的含 Gd 磷光体化合物以供比较。参考图 23, 针对 x 轴上的 CIE x 色度坐标绘制 y 轴上的 CIE y 色度坐标。以 20 度温度间隔从 20°C 到 220°C (包括用于大多数应用的磷光体材料的操作温度的温度范围) 收集数据点。数据展示于表 7(i) 和表 7(ii) 中。小于 0.005 的 CIE 坐标位移在所测试的温度范围内係优选的, 值得注意的是, 仅含 Tb 的材料展示对于 x 和 y 坐标二者在此范围内的 CIE 坐标位移。特定而言, 仅 T1、T2 和 TG1 呈现优选的温度稳定性。与含钆且不含铽的磷光体材料相比, 含铽磷光体材料的优选温度稳定性为出乎意料的结果。

[0124] 表 7(i). 含 Tb 和 Gd 化合物的 CIE 的温度依赖性

[0125]

	G1		G3		T1	
温度(°C)	CIE X	CIE Y	CIE x	CIE y	CIE x	CIE y
20	0.4156	0.5483	0.4441	0.5344	0.4215	0.5454
40	0.4163	0.5479	0.444	0.5342	0.4218	0.5447
60	0.4165	0.5477	0.4446	0.5347	0.4227	0.5449
80	0.4167	0.5474	0.4451	0.5352	0.4229	0.5447
100	0.4187	0.5492	0.4442	0.5353	0.4226	0.544
120	0.4185	0.5492	0.4432	0.5354	0.4244	0.5456
140	0.4182	0.5493	0.4438	0.5359	0.4243	0.546
160	0.4175	0.5495	0.4429	0.5364	0.4241	0.546
180	0.4191	0.5515	0.442	0.5369	0.42365	0.5461
200	0.4182	0.5531	0.4399	0.5381	0.4232	0.5462
220	0.4174	0.5534	0.4408	0.5395	0.4226	0.5462
最大变化	Δ CIE X = 0.0035	Δ CIE Y = 0.0060	Δ CIE X = 0.0043	Δ CIE Y = 0.0053	Δ CIE X = 0.0021	Δ CIE Y = 0.0022

[0126] 表 7(ii). 含 Tb 和 Gd 化合物的 CIE 的温度依赖性

[0127]

	T2		TG1	
温度(°C)	CIE x	CIE y	CIE x	CIE y
20	0.4357	0.5375	0.4444	0.5325

[0128]

40	0.4379	0.5379	0.4451	0.5322
60	0.4385	0.5373	0.4454	0.5318
80	0.4384	0.5364	0.4458	0.5321
100	0.4395	0.537	0.4455	0.5319
120	0.4388	0.5364	0.4449	0.5322
140	0.4392	0.5366	0.4457	0.5333
160	0.4389	0.5366	0.4462	0.5335
180	0.4384	0.5365	0.4461	0.5342
200	0.4381	0.5366	0.4449	0.5344
220	0.4404	0.5385	0.4455	0.5351
最大变化	$\Delta\text{CIE X} =$ 0.0047	$\Delta\text{CIE Y} =$ 0.0020	$\Delta\text{CIE X} =$ 0.0018	$\Delta\text{CIE Y} =$ 0.0033

[0129] 应注意,本发明中所论述的原理、实施例和概念可应用于特征在于铽 (Tb) 和钆 (Gd) 的此部分。例如,在本发明的一实施例中,磷光体可包含具有式 $(\text{Lu}_{1-x-y}\text{A}_x\text{Ce}_y)_3\text{B}_z\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{C}_{2z}$ 的经铈活化的以铝酸盐为主的黄绿到黄发光磷光体;其中 A 是 Sc、La、Gd 和 Tb 中的至少一者;B 是 Mg、Sr、Ca 和 Ba 中的至少一者;C 是 F、Cl、Br 和 I 中的至少一者; $0.001 \leq x \leq 1.0$; $0.001 \leq y \leq 0.2$; 且 $0 \leq z \leq 0.5$, 且本实施例中的磷光体含有至少一些 Tb。

[0130] 在本发明的另一实施例中,磷光体包含具有式 $(\text{Lu}_{1-x}\text{A}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 的经铈激活的以铝酸盐为主的黄绿到黄发光磷光体,其中 A 是至少一种由选自呈个别或组合形式的 Gd 和 Tb 组成的群组的稀土;x 介于约 0.001 到约 1.0 范围内;且磷光体含有至少一些 Tb。

[0131] 在本发明的另一实施例中,磷光体包含由式 $(\text{Lu}_{0.91-x}\text{A}_x\text{Ce}_{0.09})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 表示的经铈激活的以铝酸盐为主的黄绿到黄发光磷光体。在此处, A 是至少一种选自由 Gd 和 Tb 组成的群组的稀土;且 x 介于约 0.001 到约 1.0 范围内。正如先前段落中所揭示的实施例,此磷光体亦含有至少一些 Tb。

[0132] 尽管已参考以铝酸盐为主的黄绿到黄发光磷光体来具体描述本发明,但本发明的教导内容和原理也适用于 Al 完全或部分经 Ga、Si 或 Ge 代替的磷光体,例如以硅酸盐、镓酸盐和锆酸盐为主的磷光体。

[0133] 含有卤素的磷光体材料的实施例可具有下列卤素:(1) 以取代方式含于晶体内;(2) 含于晶体的间隙内;和/或 (3) 含于单独晶粒、结晶区域和/或晶相的晶界内。

[0134] 根据本发明的其它实施例,如上文所描述制造并测试表 8 中的 Lu 铝酸盐材料。提供用于制造具有式 $(\text{Lu}_{1-y}\text{Ce}_y)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的化合物的代表性程序的实例。使用混合器将 Lu_2O_3 (272.664g)、 CeO_2 (7.295g)、 Al_2O_3 (120.041g) 和助熔剂 (20.000g) 混合 4 小时到 20 小时,且然后添加到坩埚中。将坩埚置于连续炉中,且在还原气氛下在 1500°C 与 1700°C 之间烧结 2 小时到 10 小时。使用压碎机将所烧结材料转化成粉末。用酸和去离子水洗涤粉末,

且然后在烘箱中在 120℃ 与 180℃ 之间干燥 12 小时到 24 小时。最后,通过 20 μm 目筛分粉末以提供 $\text{Lu}_{2.945}\text{Ce}_{0.055}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 并表征 (即,发射波长、强度和 CIE 值、粒径分布等)。

[0135] 表 8. 绿和黄光铝酸镨磷光体的其它实例

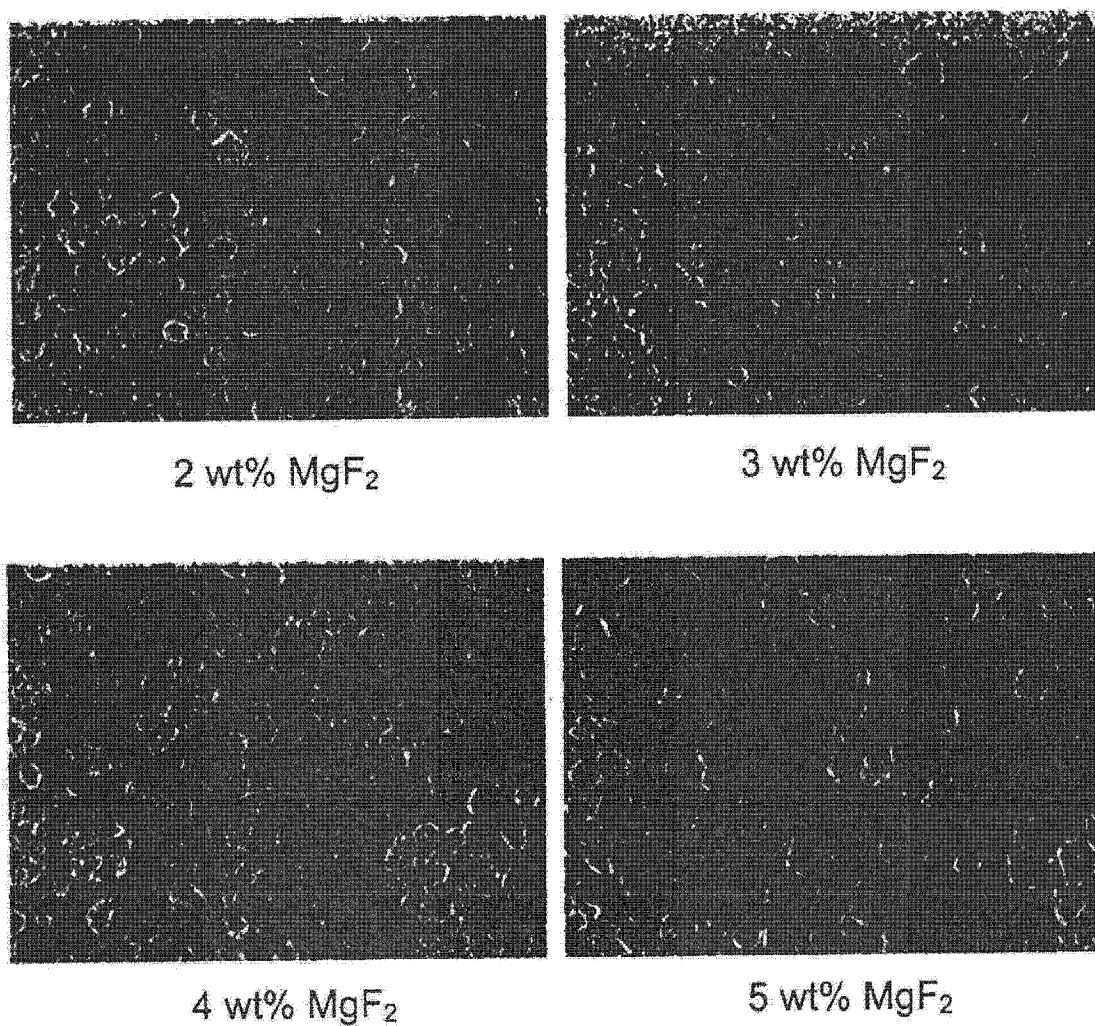
[0136]

编号	组合物	CIE _x	CIE _y	发射波长 (nm)	相对 PL 强度	D50 (μm)
1	$\text{Lu}_{2.70}\text{Gd}_{0.21}\text{Ce}_{0.9}\text{Ba}_{0.15}\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{F}_{0.3}$	0.424	0.543	554	114	12
2	$\text{Lu}_{2.40}\text{Gd}_{0.51}\text{Ce}_{0.9}\text{Ba}_{0.15}\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{F}_{0.3}$	0.453	0.525	565	111	11
3	$\text{Lu}_{1.92}\text{Gd}_{0.99}\text{Ce}_{0.9}\text{Ba}_{0.15}\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{F}_{0.3}$	0.480	0.505	576	101	10
4	$\text{Lu}_{2.82}\text{Gd}_{0.09}\text{Ce}_{0.09}\text{Sr}_{0.34}\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{F}_{0.68}$	0.413	0.555	551	132	16
5	$\text{Lu}_{2.70}\text{Gd}_{0.21}\text{Ce}_{0.09}\text{Sr}_{0.34}\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{F}_{0.68}$	0.429	0.545	555	138	13
6	$\text{Lu}_{2.52}\text{Gd}_{0.39}\text{Ce}_{0.09}\text{Sr}_{0.34}\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{F}_{0.68}$	0.436	0.537	558	122	14
7	$\text{Lu}_{2.975}\text{Ce}_{0.025}\text{Al}_5\text{O}_{12}$	0.327	0.578	515	135	13
8	$\text{Lu}_{2.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Al}_5\text{O}_{12}$	0.334	0.577	520	135	13
9	$\text{Lu}_{2.965}\text{Ce}_{0.035}\text{Al}_5\text{O}_{12}$	0.340	0.576	525	135	13
10	$\text{Lu}_{2.96}\text{Ce}_{0.04}\text{Al}_5\text{O}_{12}$	0.347	0.573	530	135	13
11	$\text{Lu}_{2.96}\text{Ce}_{0.04}\text{Al}_5\text{O}_{12}$	0.354	0.573	530	115	5.5
12	$\text{Lu}_{2.945}\text{Ce}_{0.055}\text{Al}_5\text{O}_{12}$	0.354	0.569	534	137	13
13	$\text{Lu}_{2.93}\text{Ce}_{0.07}\text{Al}_5\text{O}_{12}$	0.372	0.564	540	135	11
14	$\text{Lu}_{2.84}\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.06}\text{Al}_5\text{O}_{12}$	0.392	0.556	543	135	14
15	$\text{Lu}_{2.84}\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.06}\text{Al}_5\text{O}_{12}$	0.395	0.555	545	130	10
16	$\text{Lu}_{2.84}\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.06}\text{Al}_5\text{O}_{12}$	0.393	0.557	545	120	7
17	$\text{Lu}_{2.64}\text{Gd}_{0.3}\text{Ce}_{0.06}\text{Al}_5\text{O}_{12}$	0.415	0.549	550	135	13
18	等比例的: $\text{Lu}_{2.64}\text{Gd}_{0.3}\text{Ce}_{0.06}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 和 $\text{Lu}_{2.44}\text{Gd}_{0.5}\text{Ce}_{0.06}\text{Al}_5\text{O}_{12}$	0.431	0.540	555	125	13
19	$\text{Lu}_{2.44}\text{Gd}_{0.5}\text{Ce}_{0.06}\text{Al}_5\text{O}_{12}$	0.447	0.532	560	120	13

[0137] 根据本发明的其它方面,白光照明系统可包含:发射波长在 200nm 到 480nm 范围内的激发源;发红光磷光体或发绿光磷光体中的至少一者;和经铈激活的以含铽铝酸镨为主的黄绿到黄发光磷光体,其中磷光体经配置以发射峰值发射波长介于约 550nm 到约 565nm 范围内的光。(参见上文满足此要求的特定化合物的实例以及进一步满足以下要求的实例)。此外,经铈激活的以铝酸镨为主的黄绿到黄发光磷光体可经配置以吸收波长介于约 380nm 到约 480nm 范围内的激发辐射。此外,发红光磷光体可具有介于 600nm 到 660nm 范围内的发射波长。此外,发绿光磷光体可具有介于 500nm 到 545nm 范围内的发射波长。此外,发红光磷光体可为氮化物。此外,氮化物可为 $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{N}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 和

(Ca, Sr)AlSi₄N₇:Eu²⁺中的至少一者。此外,发绿光磷光体可为硅酸盐。此外,硅酸盐可具有式 (Sr, Ba, Mg)₂SiO₄:Eu²⁺。

[0138] 尽管已参考本发明的某些实施例具体描述了本发明,但那些所属领域技术人员应容易地明了,可在不背离本发明的精神和范围下对形式和细节作出各种变化和修改。



具有不同 MgF_2 添加剂浓度的 $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的扫描电子显微镜形貌

图 1

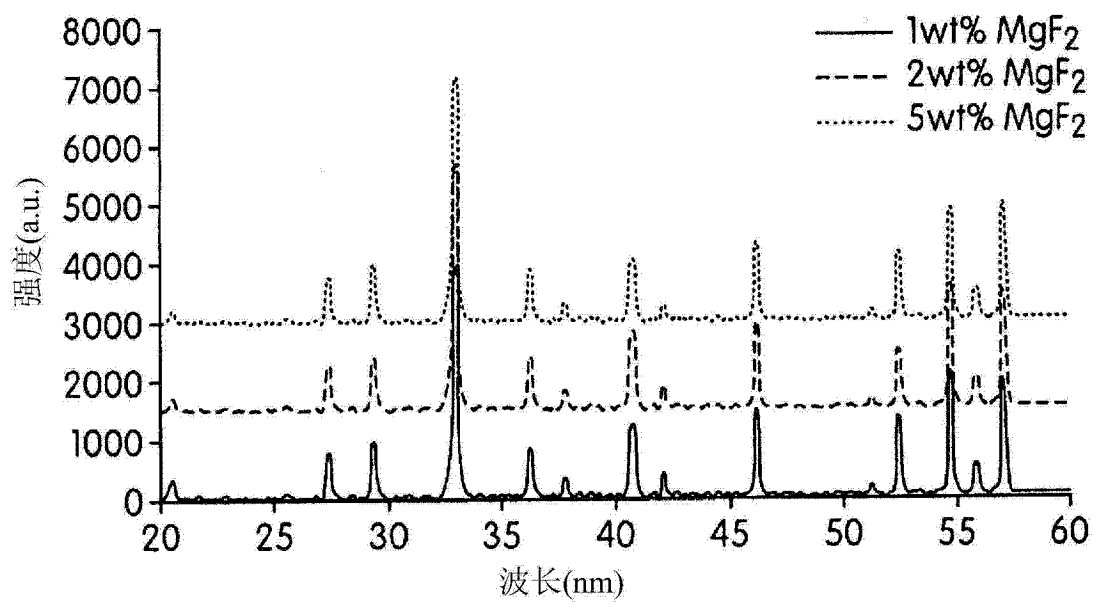


图 2

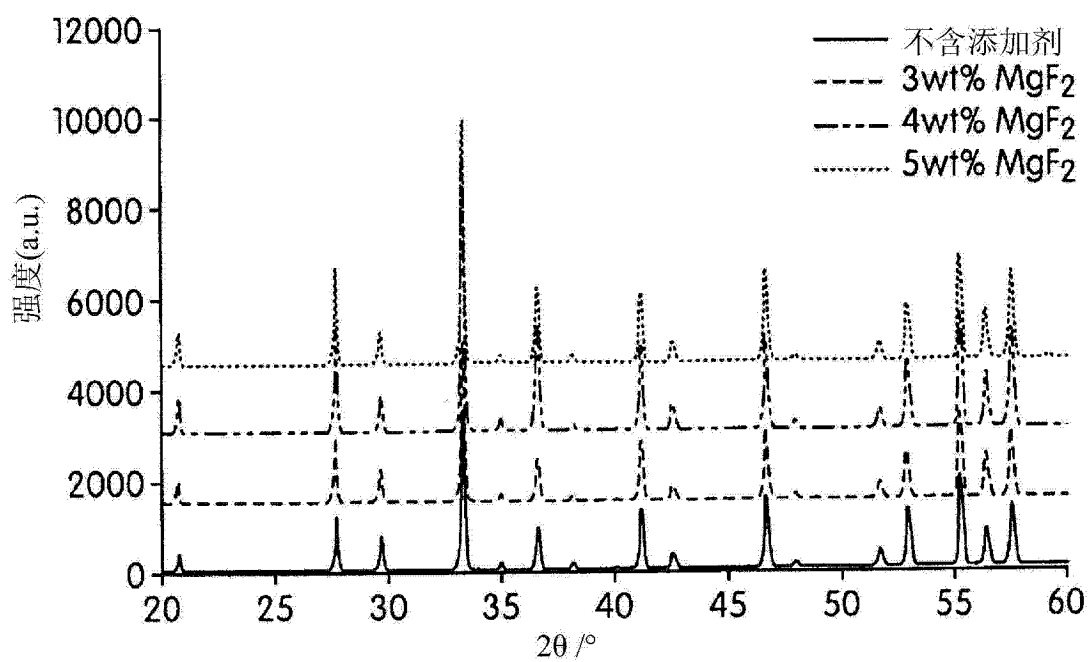


图 3

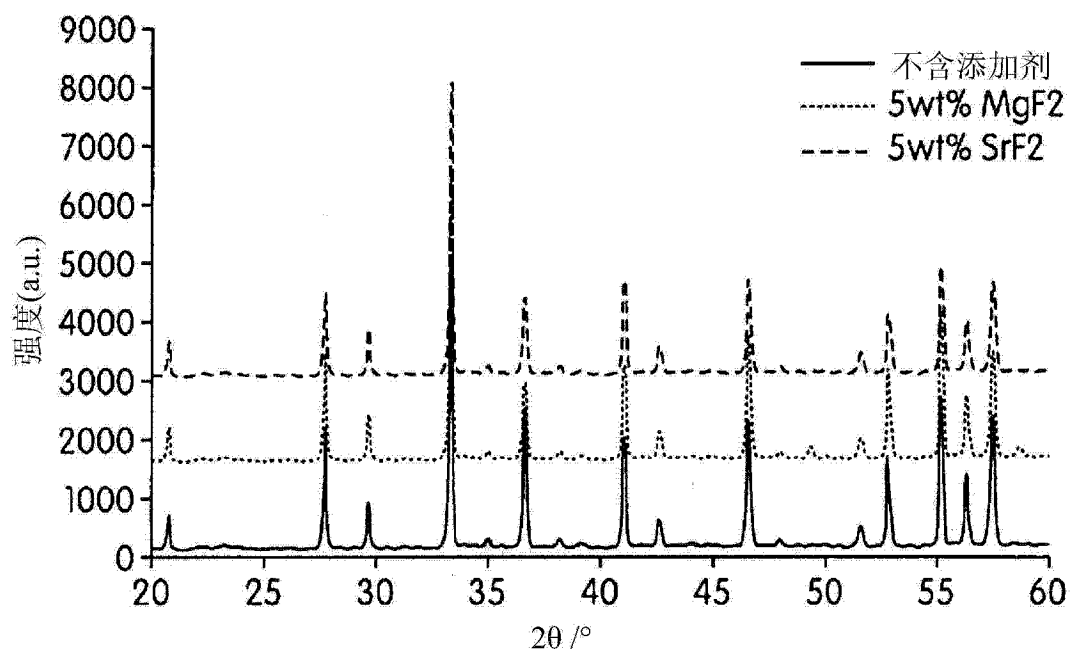


图 4

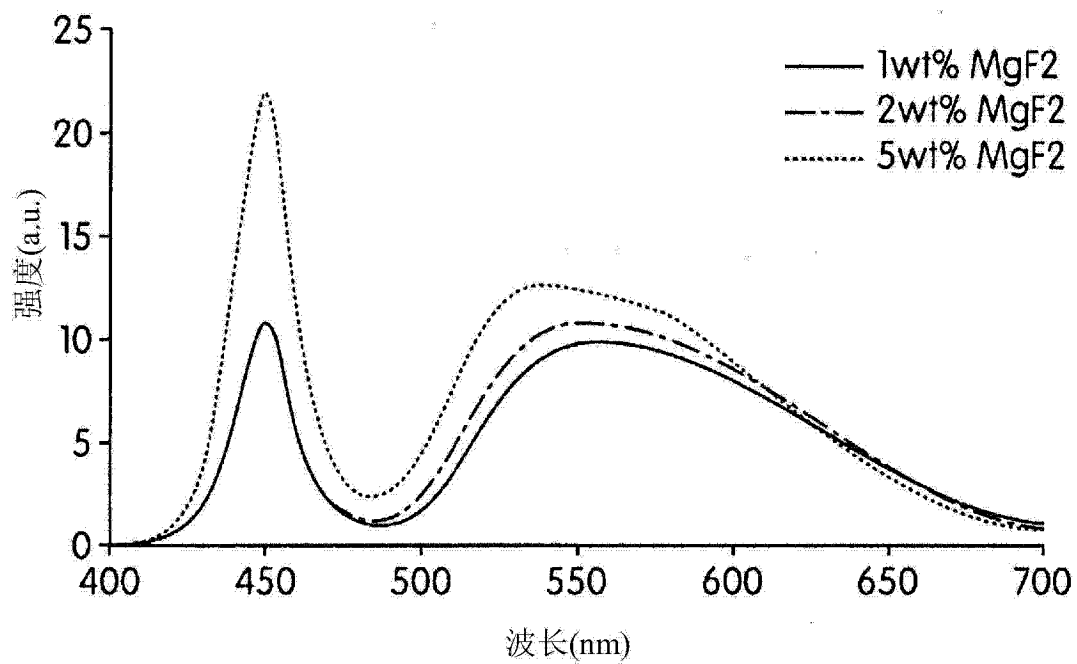


图 5

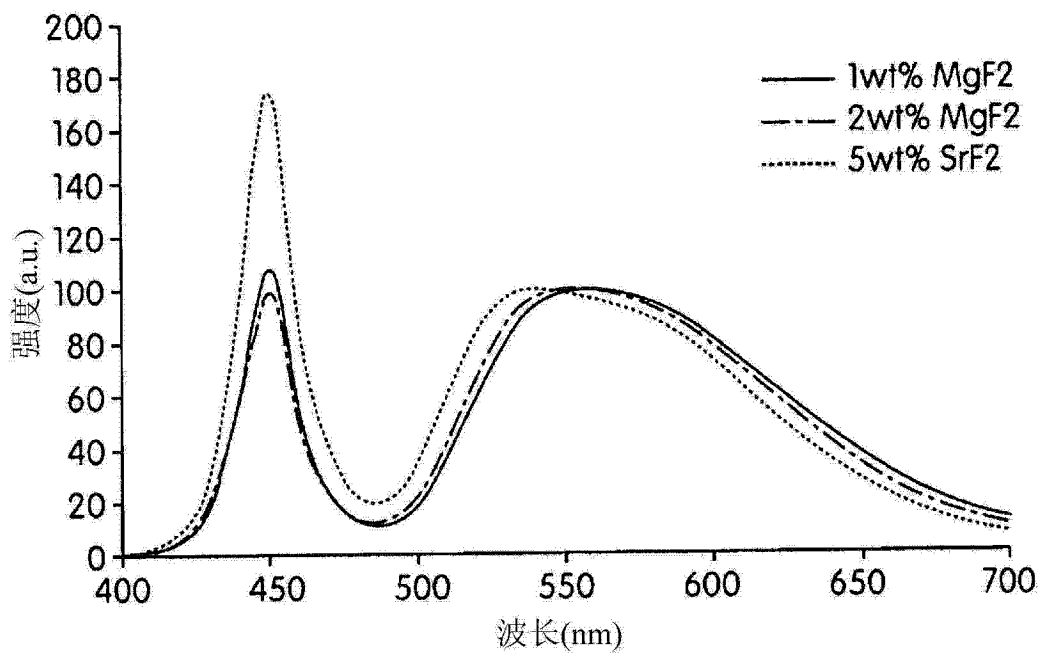


图 6

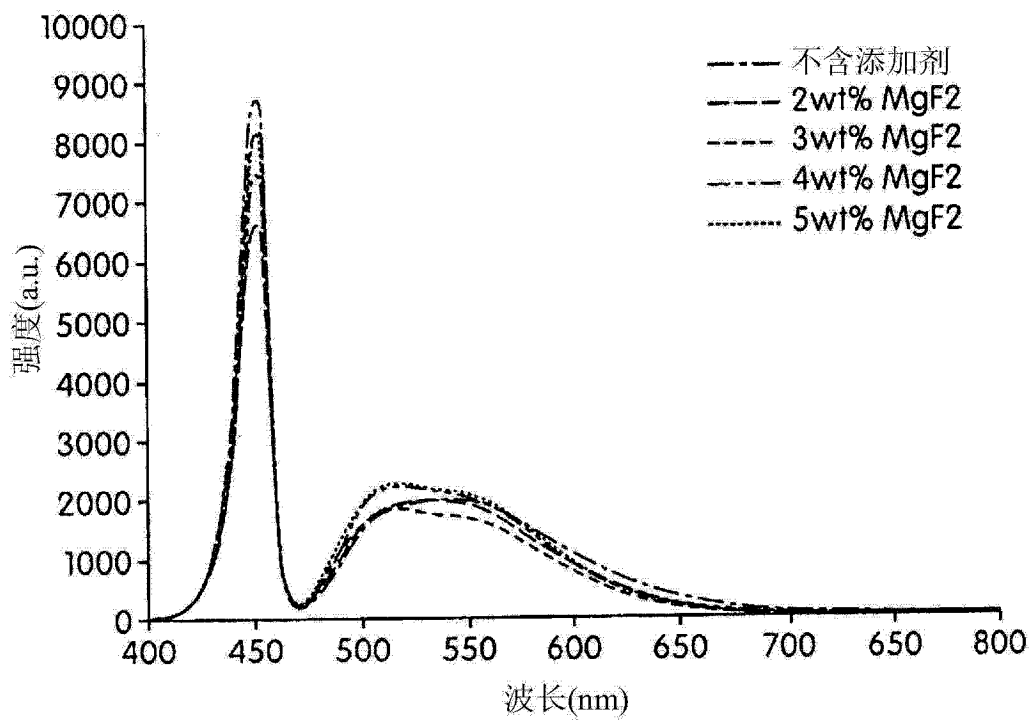


图 7

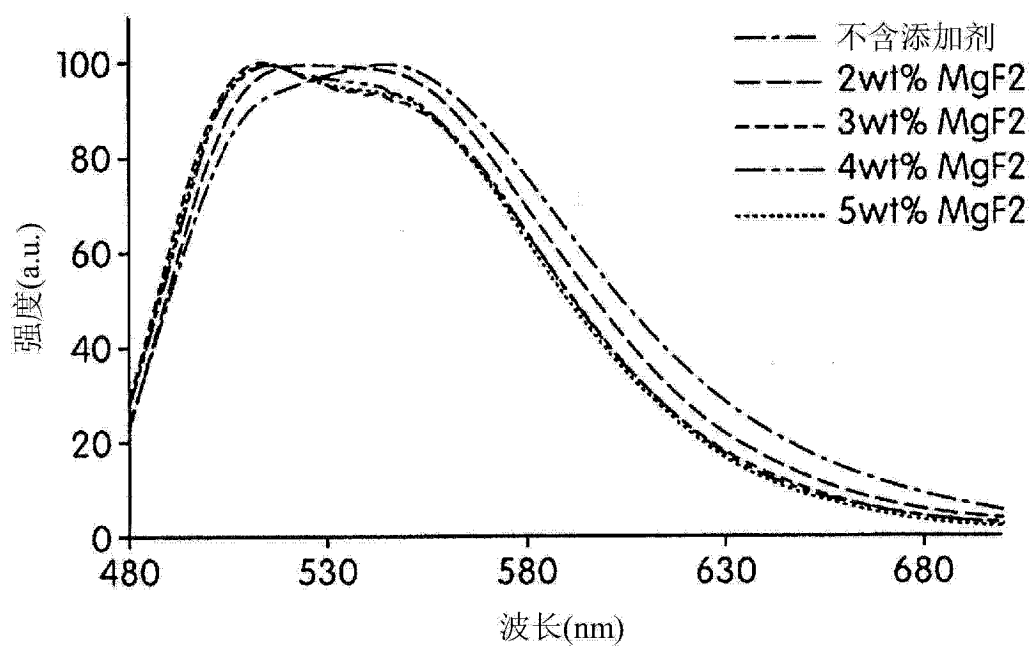


图 8

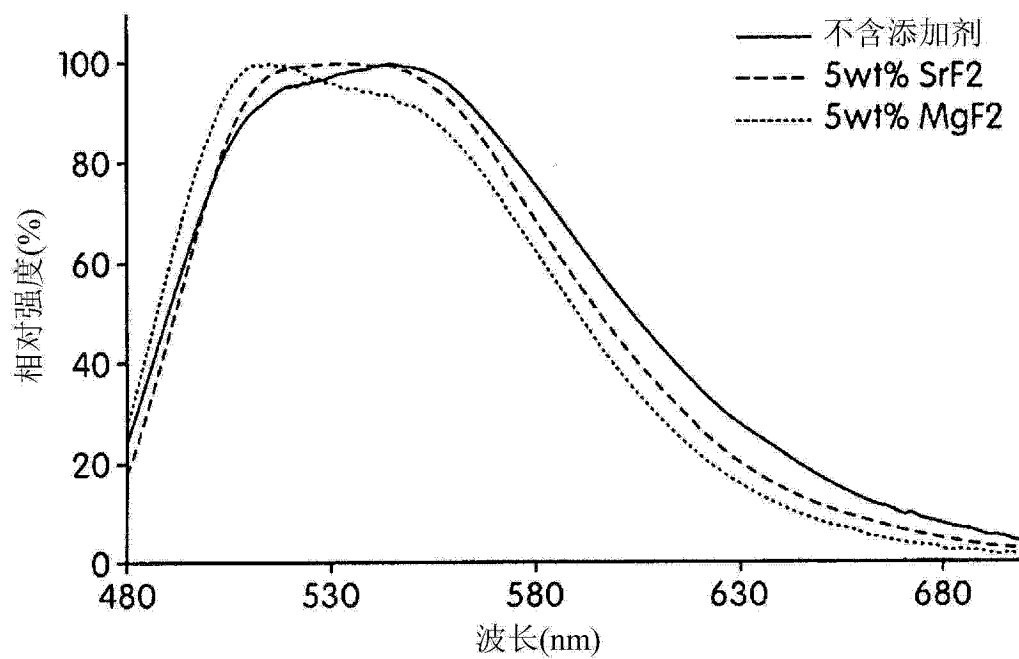


图 9

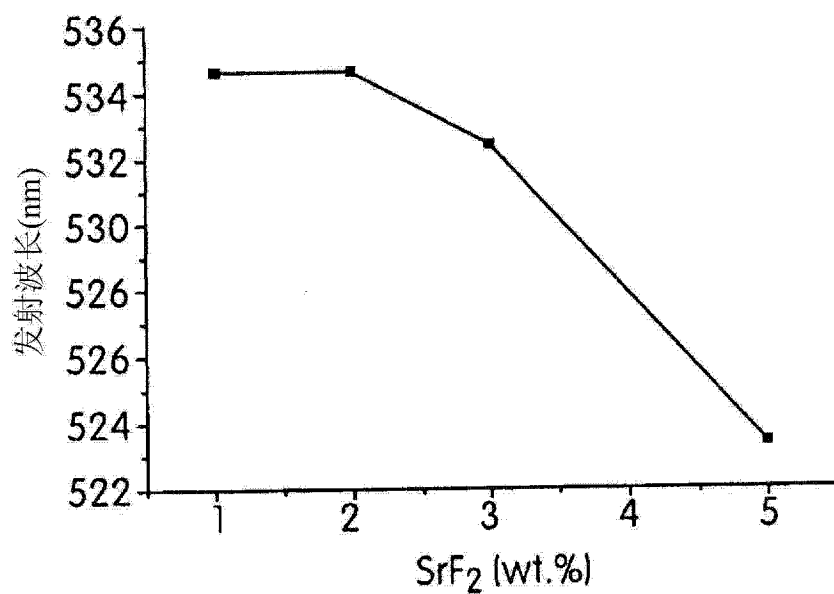


图 10

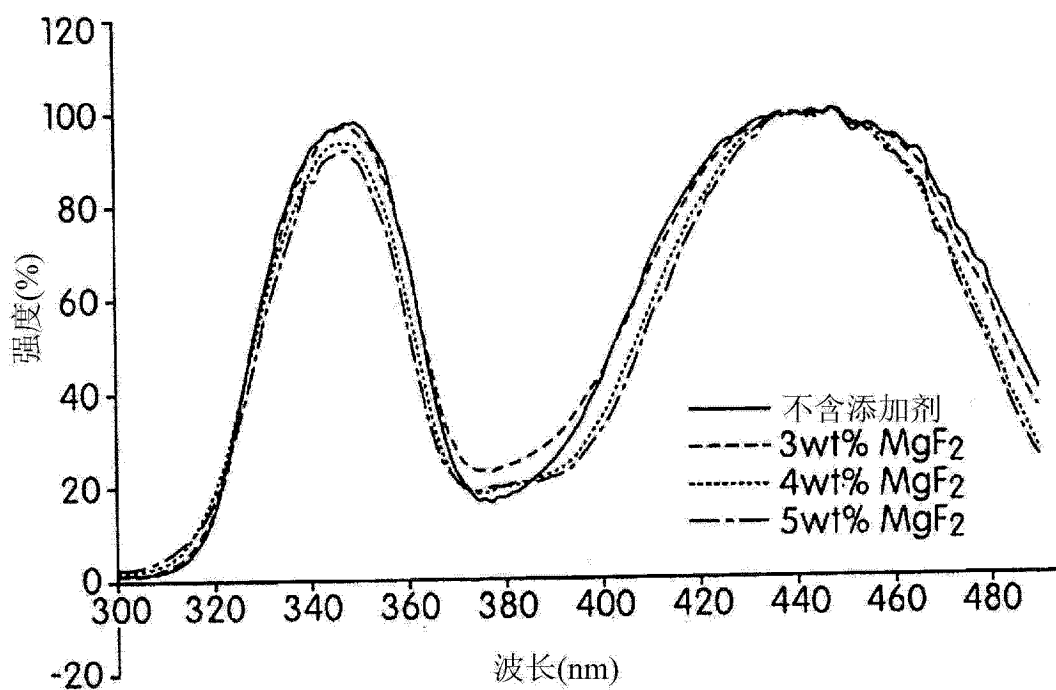


图 11

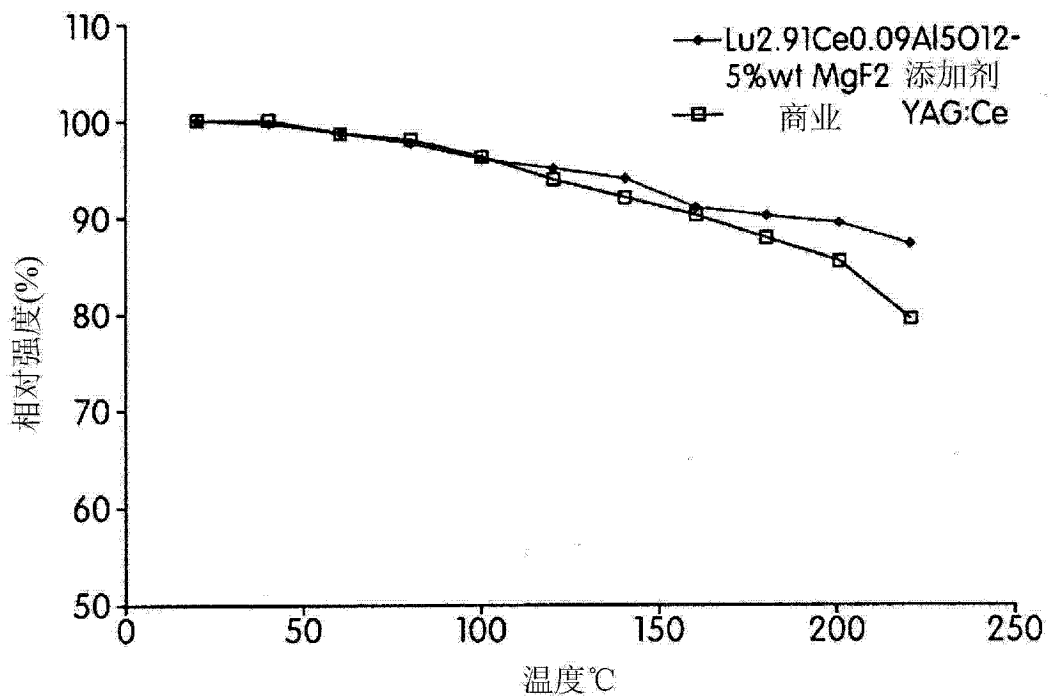


图 12

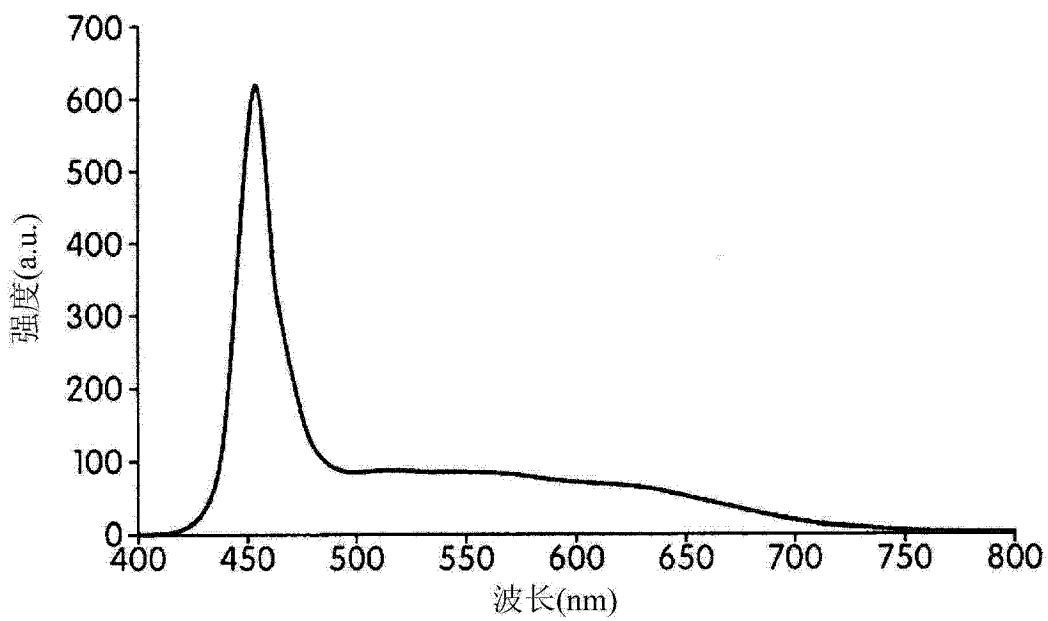


图 13

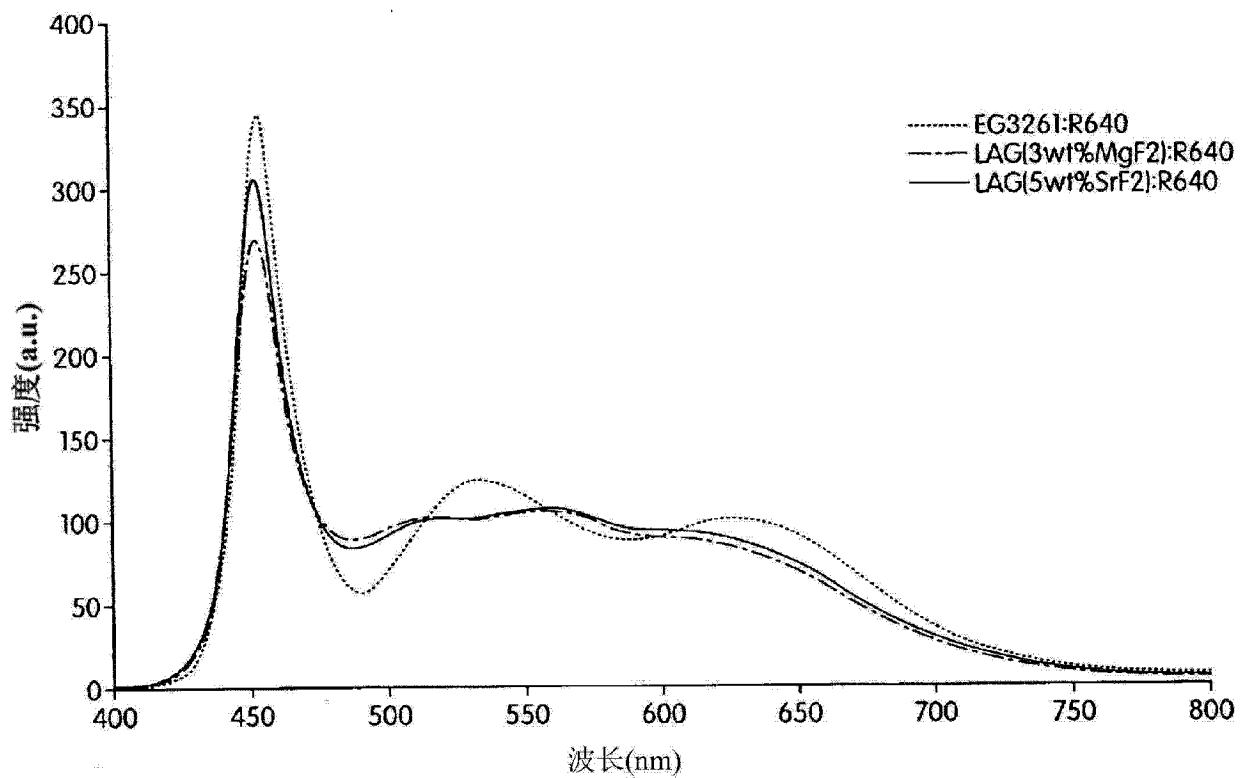


图 14

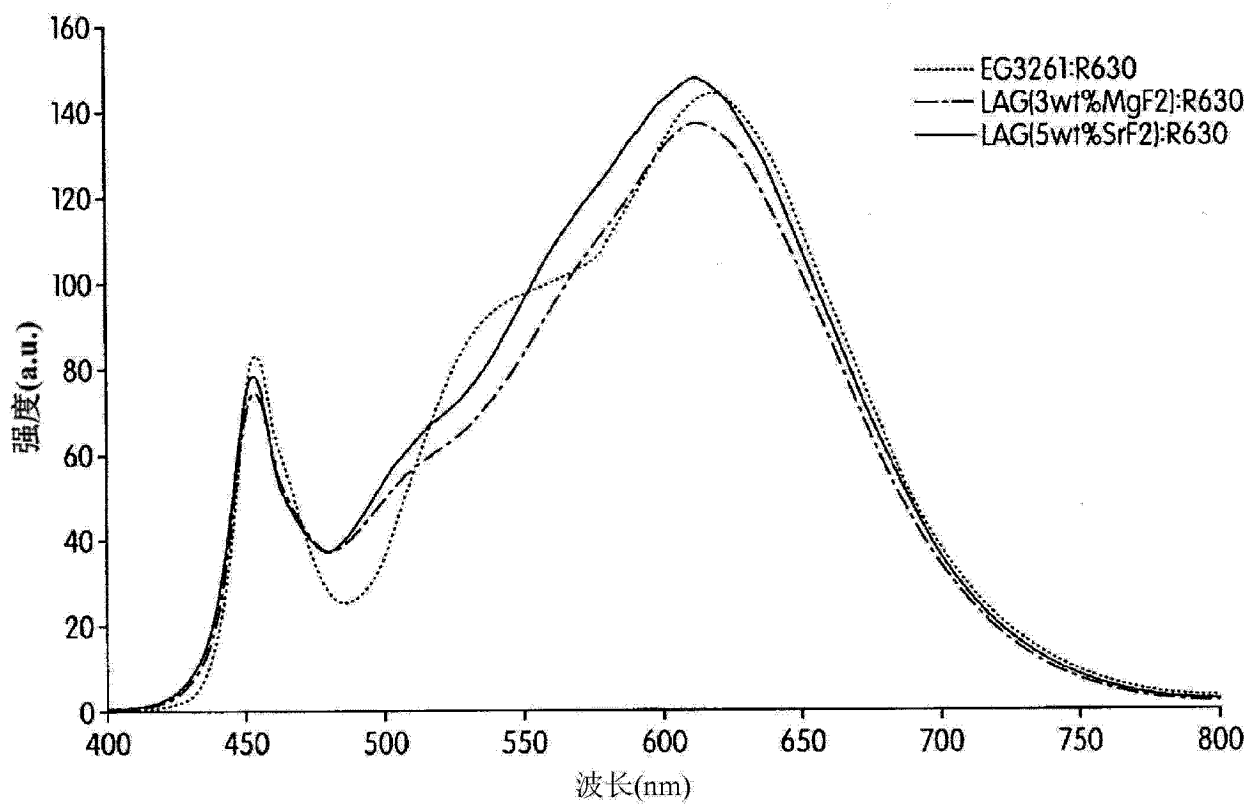


图 15

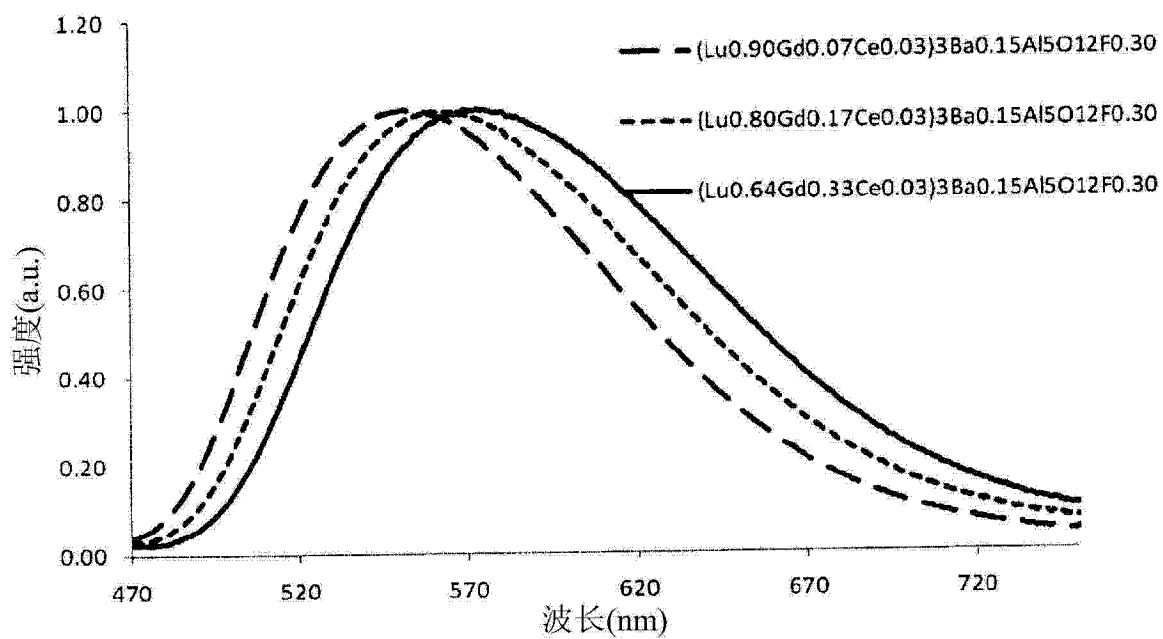


图 16A

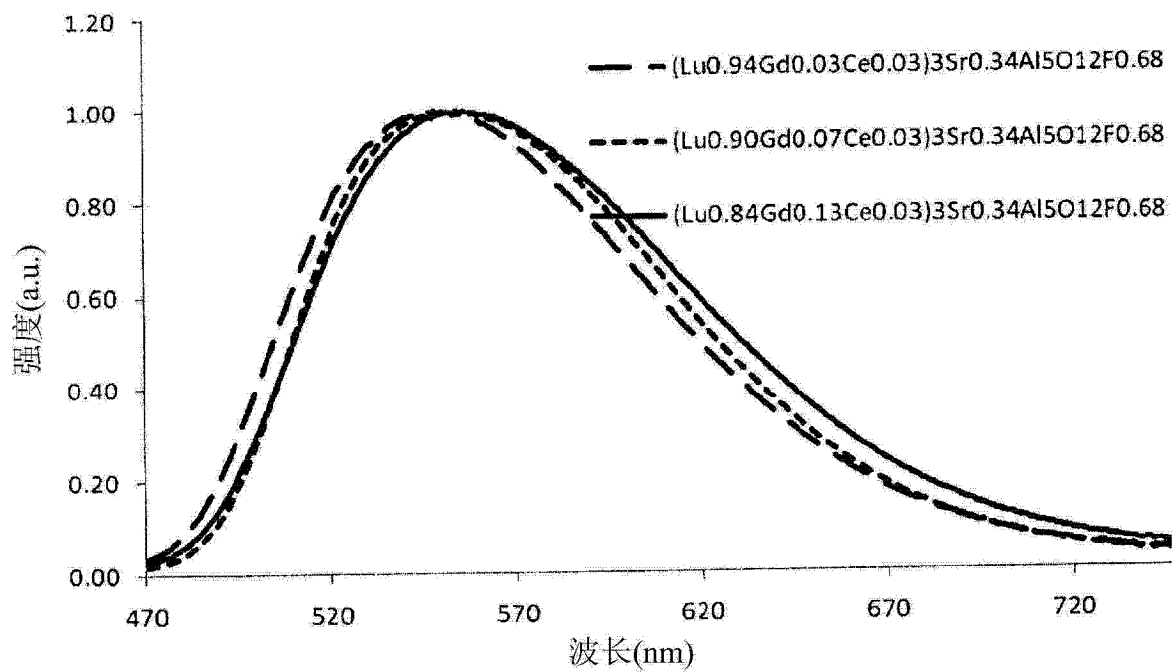


图 16B

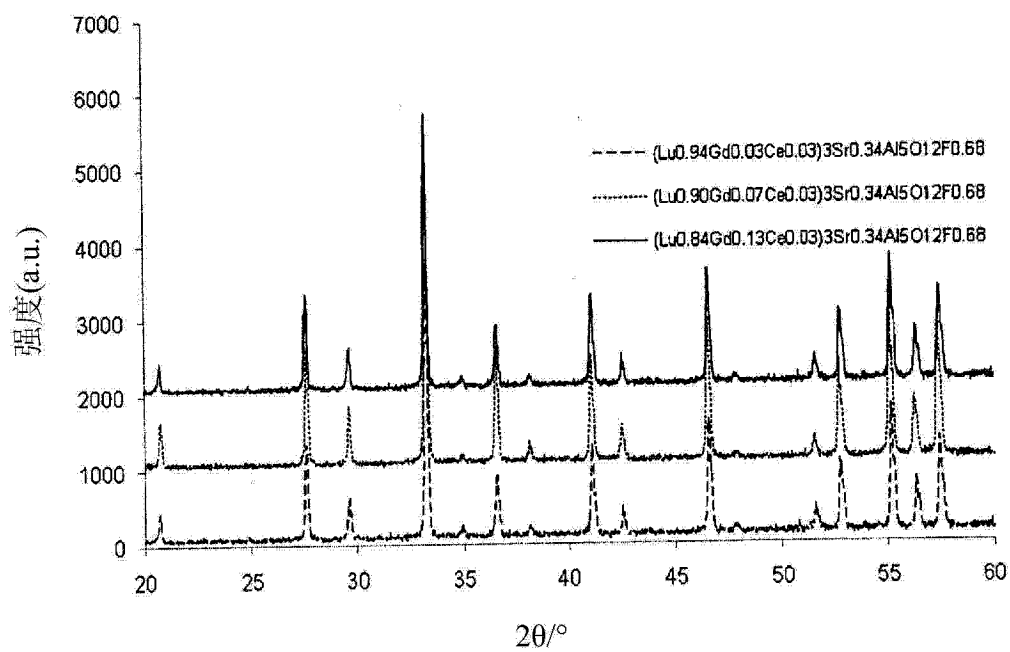


图 17A

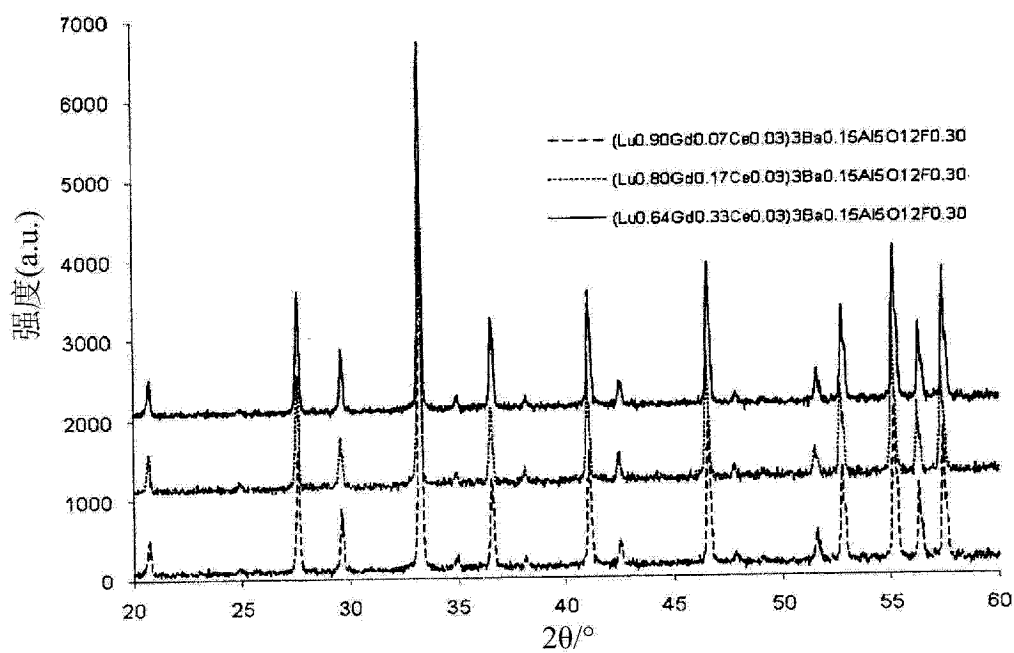


图 17B

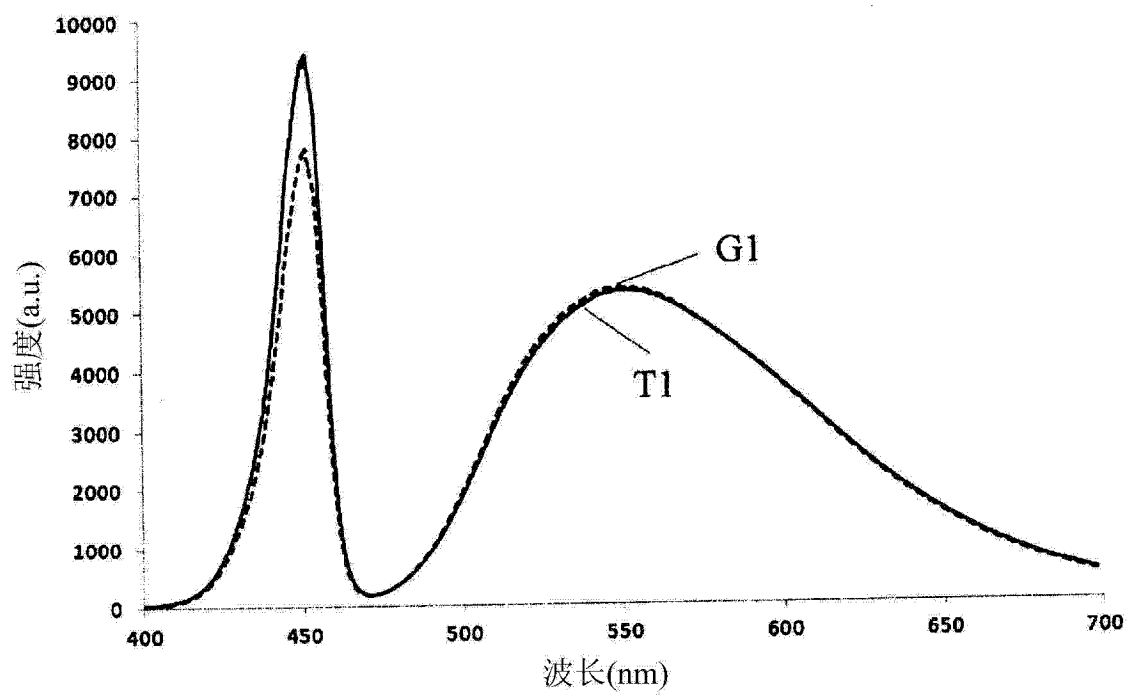


图 18

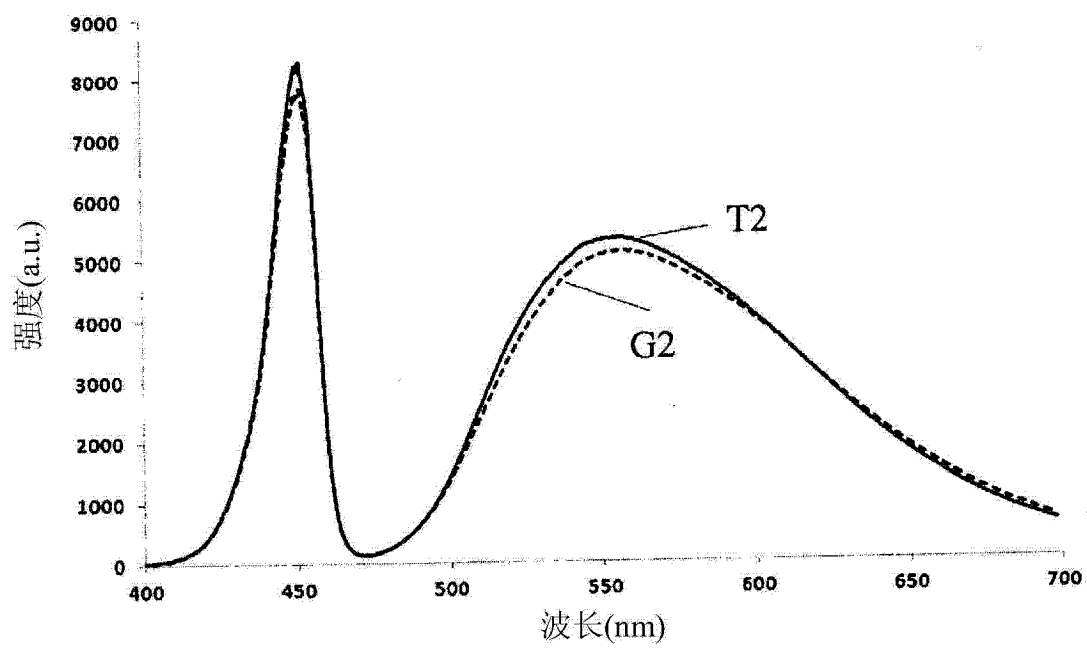


图 19

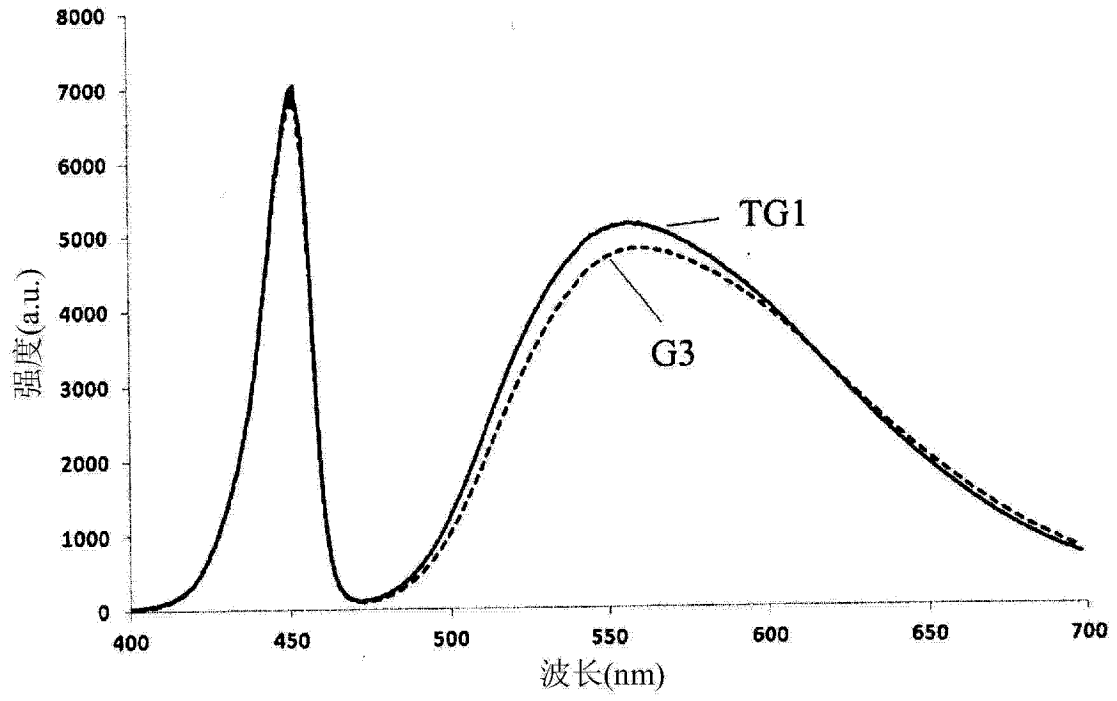


图 20

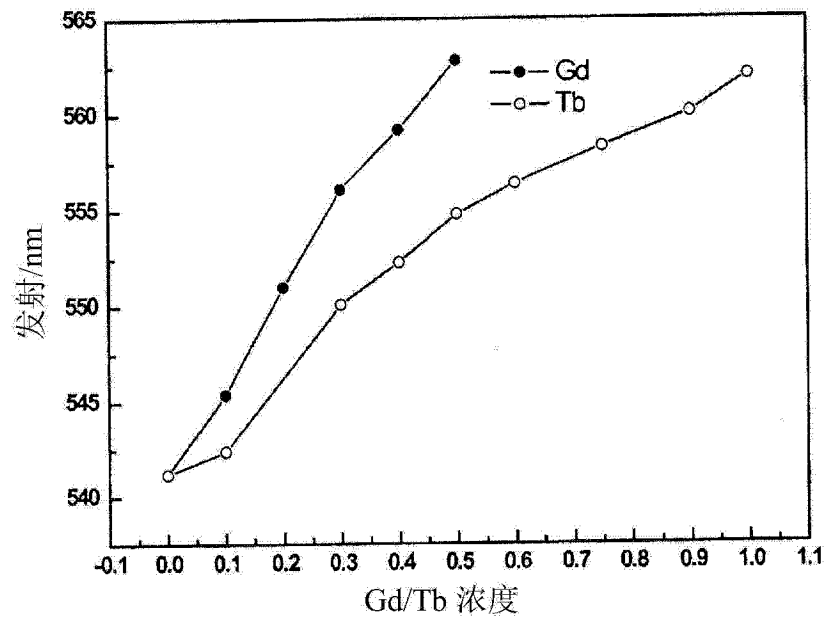


图 21

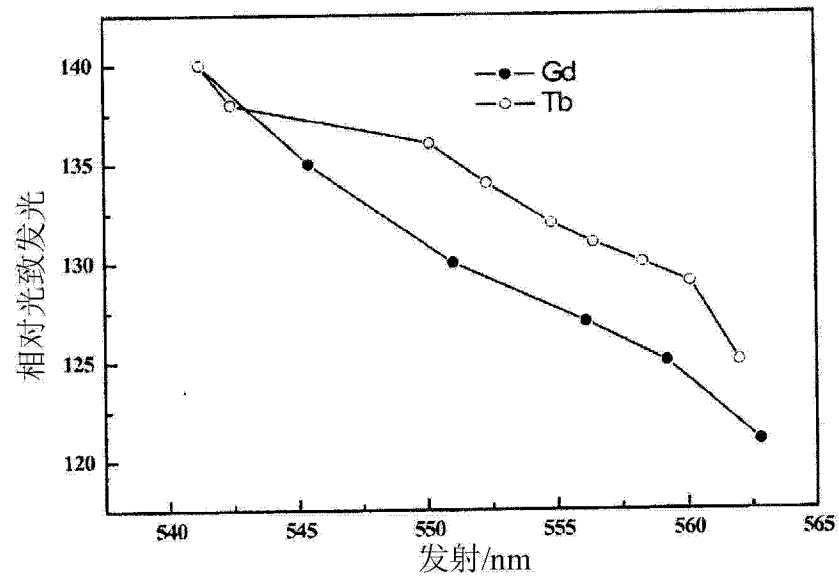


图 22

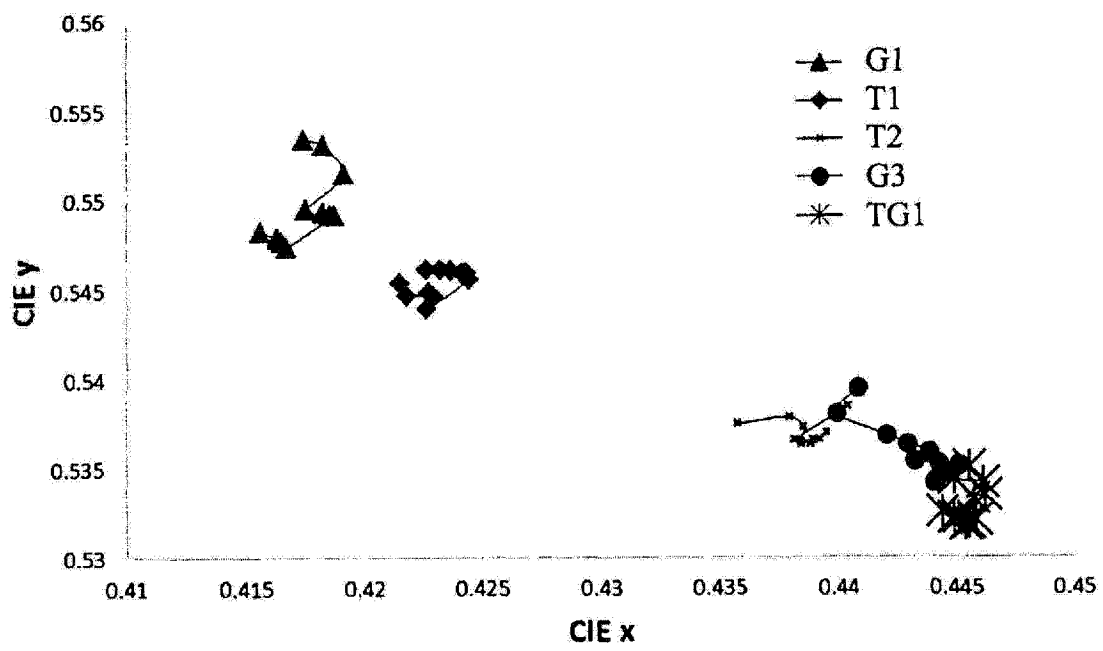


图 23