



(10) **DE 10 2013 109 313 A1** 2015.03.05

(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2013 109 313.2**

(22) Anmeldetag: **28.08.2013**

(43) Offenlegungstag: **05.03.2015**

(51) Int Cl.: **C09K 11/80 (2006.01)**

C09K 11/86 (2006.01)

H01L 33/50 (2010.01)

(71) Anmelder:
**Leuchtstoffwerk Breitung GmbH, 98597
Breitung, DE**

(72) Erfinder:
Limburg, Hans-Jürgen, Dr., 36469 Tiefenort, DE

(74) Vertreter:
engel patentanwaltskanzlei, 98527 Suhl, DE

(56) Ermittelter Stand der Technik:

US 2007 / 0 273 282 A1

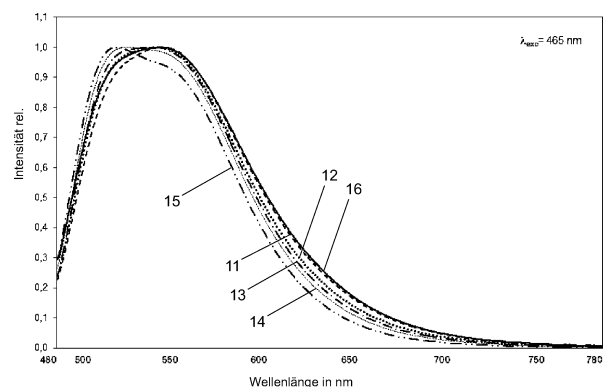
WO 2008/ 051 486 A1

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verbesserter Granatleuchtstoff und Verfahren zu dessen Herstellung**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft einen verbesserten Granatleuchtstoff, welcher durch elektromagnetische Strahlung in einem ersten Wellenlängenbereich anregbar ist, wodurch elektromagnetische Strahlung in einem zweiten Wellenlängenbereich vom Granatleuchtstoff emittierbar ist. Die Erfindung betrifft im Weiteren ein Verfahren zum Herstellen eines verbesserten Granatleuchtstoffes sowie eine Lichtquelle, welche den erfindungsgemäßen Granatleuchtstoff umfasst. Der Granatleuchtstoff ist mit dreiwertigem Cer aktiviert und weist ein Wirtsgitter der allgemeinen chemische Formel $(Lu_x Y_y Gd_z AK_k)_3 (Al_b B_c P_d)_5 (O_e X_f)_{12}$ auf, wobei AK = Li, Na und/oder K; B = Ga und/oder In; und X = F, Cl und/oder Br.



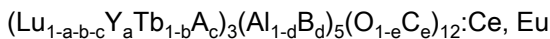
Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft einen verbesserten Granatleuchtstoff, welcher durch elektromagnetische Strahlung in einem ersten Wellenlängenbereich anregbar ist, wodurch elektromagnetische Strahlung in einem zweiten Wellenlängenbereich vom Granatleuchtstoff emittierbar ist. Die Erfindung betrifft im Weiteren ein Verfahren zum Herstellen eines verbesserten Granatleuchtstoffes sowie eine Lichtquelle, welche den erfindungsgemäßen Granatleuchtstoff umfasst.

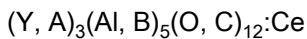
[0002] Die WO 87/02374 A1 zeigt Granatleuchtstoffpartikel der Formel $Y_3Al_5O_{12}$, die mit einem Sulfat gebunden sind.

[0003] Die JP 10242513 A zeigt Granatleuchtstoffe der allgemeinen chemischen Formeln $(RE_{1-x}Sm_x)_3(Al_yGa_{1-y})_5O_{12}:Ce$ und $(Y_rGd_{1-r})_3Al_5O_{12}:Ce$.

[0004] Die WO 2012/009455 A1 zeigt modifizierte Granatleuchtstoffe der allgemeinen chemischen Formel:

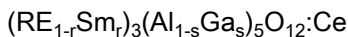


mit A = Mg, Sr, Ca, Ba; B = Ga, In; C = F, Cl, Br; sowie:



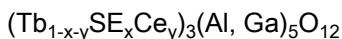
mit A = Tb, Gd, Sm, La, Lu, Sr, Ca, Mg; B = Si, Ge, B, P, Ga.

[0005] Die US 5,988,925 zeigt Granatleuchtstoffe der allgemeinen chemischen Formel:



mit RE = Y, Gd.

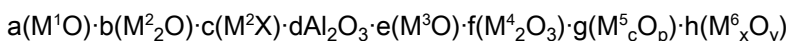
[0006] Die WO 01/08453 A1 lehrt Granatleuchtstoffe der allgemeinen chemischen Formel:



mit SE = Y, Gd, La, Sm, Lu.

[0007] Der Einbau von Tb soll der Verschiebung der Emissionswellenlänge dienen, um insbesondere Leuchtstoffe für weiße LED bereitstellen zu können.

[0008] Die EP 2 253 689 A2 zeigt Leuchtstoffe der allgemeinen chemischen Formel:



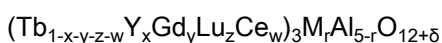
mit M^1 = Cu, Pb; M^2 = Li, Na, K, Rb, Cs, Au, Ag;

M^3 = Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Mn;

M^4 = Sc, B, Ga, In; M^5 = Si, Ge, Ti, Zr, Mn, V, Nb, Ta, W, Mo;

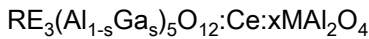
M^6 = Bi, Sn, Sb, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu. Als konkrete Beispiele sind u. a. $Cu_{0,2}Mg_{1,7}Li_{0,2}Sb_2O_7:Mn$ und $Cu_{0,02}Ca_{4,98}(PO_4)_3Cl:Eu$ angegeben. Der Platzhalter M^6 steht für den Aktivator, welcher beispielsweise Y, Ce, Eu oder Gd sein kann. Das Wirtsgitter kann M^1 , M^2 , M^3 , M^4 und M^5 umfassen, wobei diese Platzhalter u. a. nicht für Lu, Y und Gd stehen.

[0009] Aus der US 2005/0093442 A1 sind Granatleuchtstoffe der folgenden allgemeinen chemischen Formel bekannt:



mit M = Sc, In, Ga, Zn, Mg.

[0010] Die US 2004/0173807 A1 zeigt Granatleuchtstoffe der allgemeinen chemischen Formel:



mit RE = Y, Gd, Sm, Lu, Yb; und M als ein Alkalimetall oder Erdalkalimetall. Die Variable x reicht von 0,01 bis 1,0%.

[0011] Konkrete Beispiele für den Leuchtstoff sind in dieser Druckschrift nicht gezeigt. Als einziges Beispiel für M ist Ba angegeben, sodass eine geringe Menge BaAl₂O₄ im Leuchtstoff dotiert ist.

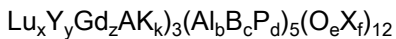
[0012] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht ausgehend vom Stand der Technik darin, einen modifizierten und verbesserten Granatleuchtstoff bereitzustellen, dessen Emissionswellenlänge sich in Abhängigkeit von der Konzentration der Bestandteile des Granatleuchtstoffes über einen großen Bereich hinweg verändert. Im Weiteren sind ein Verfahren zur Herstellung eines verbesserten Granatleuchtstoffes sowie eine Lichtquelle mit einem verbesserten Granatleuchtstoff bereitzustellen.

[0013] Die genannte Aufgabe wird gelöst durch einen Granatleuchtstoff gemäß dem beigefügten Anspruch 1. Die Aufgabe wird weiterhin gelöst durch ein Verfahren zum Herstellen eines verbesserten Granatleuchtstoffes gemäß dem beigefügten nebengeordneten Anspruch 7 sowie durch eine Lichtquelle gemäß dem beigefügten nebengeordneten Anspruch 8.

[0014] Bei dem erfindungsgemäßen Granatleuchtstoff handelt es sich um einen Konversionsleuchtstoff. Folglich ist der Granatleuchtstoff durch elektromagnetische Strahlung in einem ersten Wellenlängenbereich anregbar. Bei der elektromagnetischen Strahlung im ersten Wellenlängenbereich kann es sich insbesondere um Licht oder um UV-Strahlung handeln. Infolge der Anregung ist eine elektromagnetische Strahlung in einem zweiten Wellenlängenbereich vom Granatleuchtstoff emittierbar. Bei der elektromagnetischen Strahlung im zweiten Wellenlängenbereich kann sich insbesondere um Licht oder IR-Strahlung handeln. Der erste Wellenlängenbereich ist bevorzugt verschieden vom zweiten Wellenlängenbereich.

[0015] Der Granatleuchtstoff ist mit dreiwertigem Cer aktiviert. Hierfür ist das Cer in geringen Mengen in ein Wirtsgitter des Granatleuchtstoffes dotiert. In das Wirtsgitter des Granatleuchtstoffes können auch weitere Ionen als Koaktivatoren dotiert sein.

[0016] Das Wirtsgitter des Granatleuchtstoffes weist die folgende allgemeine chemische Formel auf:



[0017] In dieser Formel steht AK für ein oder mehrere Alkalimetalle, ausgewählt aus der die Elemente Li, Na und K umfassenden Gruppe. Der Platzhalter B steht für Ga, In oder eine Mischung dieser Elemente. Der Platzhalter X steht für ein oder mehrere Halogene, ausgewählt aus der die Elemente F, Cl und Br umfassenden Gruppe.

[0018] Die Variablen x, y und z sind jeweils größer oder gleich Null und kleiner als Eins. Die Variable k ist größer als Null, sodass grundsätzlich das Alkalimetall im Leuchtstoff enthalten ist. Die Variable k ist kleiner als Eins. Die Summe der Variablen x, y, z und k beträgt Eins. Die Variablen b und c sind jeweils größer oder gleich Null und kleiner oder gleich Eins. Die Summe der Variablen b und c ist größer als Null und bevorzugt größer als 0,5. Die Variable d ist größer oder gleich Null und kleiner als Eins. Die Summe der Variablen b, c und d ist kleiner oder gleich Eins. Die Variable e ist größer als Null und kleiner oder gleich Eins. Die Variable e ist bevorzugt größer als 0,5. Die Variable f ist größer oder gleich Null und kleiner als Eins. Die Summe der Variablen e und f ist kleiner oder gleich Eins.

[0019] Der erfindungsgemäße Granatleuchtstoff zeichnet sich dadurch aus, dass ein oder mehrere einwertige Alkalimetalle Li, Na und K in das Wirtsgitter eingebaut sind. Durch die Wahl des eingebauten Alkalimetalls und durch die Wahl dessen Anteiles k ist die Wellenlänge der Emission des erfindungsgemäßen Granatleuchtstoffes beeinflussbar. Der Einbau von Li als Alkalimetall führt wegen des kleineren Ionenradius von Li zu einer Grünverschiebung der Emission, während der Einbau von Na und/oder K als Alkalimetall in Abhängigkeit vom Ionenradius des jeweiligen Alkalimetalls eine Rotverschiebung ermöglicht. Die jeweilige Verschiebung nimmt mit dem Anteil k des Alkalimetalls jeweils über einen relevanten Bereich hinweg zu.

[0020] Auf dem Gebiet der Leuchtstofftechnik haben sich unterschiedliche Nomenklaturen zur Darstellung von Leuchtstoffen etabliert. Bei vereinfachten Formeldarstellungen wird die Konzentration des Aktivators nicht quantitativ angegeben, sodass sie auch beim Index des reduzierten Anteiles des regulären Gitterbestandteils

nicht berücksichtigt wird. Gemäß einer solchen vereinfachten Nomenklatur kann der erfindungsgemäße Granatleuchtstoff wie folgt angegeben werden:



[0021] Die Platzhalter AK, B und X stehen für dieselben Elemente wie bei der oben angegebenen Formel für das Wirtsgitter. Die Variablen x, y, z, k, b, c, d, e und f weisen die gleichen Wertebereiche wie bei der oben angegebenen Formel für das Wirtsgitter auf.

[0022] Bei einer genaueren Nomenklatur zur Darstellung von Leuchtstoffen wird der Anteil des Aktivators quantitativ berücksichtigt. Gemäß einer solchen Nomenklatur kann der erfindungsgemäße Granatleuchtstoff wie folgt angegeben werden:

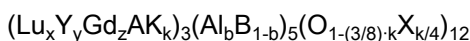


[0023] Die Platzhalter AK, B und X stehen für dieselben Elemente wie bei der oben angegebenen Formel für das Wirtsgitter. Die Variablen b, c, d, e und f weisen die gleichen Wertebereiche wie bei der oben angegebenen Formel für das Wirtsgitter auf. Die Variablen x', y' und z' sind jeweils größer oder gleich Null und kleiner oder gleich (1 - a - k'), wobei k' größer als Null und kleiner als (1 - a) ist. Die Summe der Variablen x', y', z' und k' beträgt (1 - a).

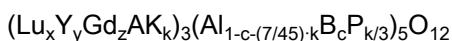
[0024] Der Anteil des Aktivators Cer ist grundsätzlich größer als Null. Dieser Anteil ist bevorzugt kleiner oder gleich 0,4. In Bezug auf die oben angegebene Formel des erfindungsgemäßen Granatleuchtstoffes mit der Variable a für den Anteil von Cer gilt entsprechend, dass die Variable a größer als Null und bevorzugt kleiner oder gleich 0,4 ist. Weiter bevorzugt beträgt der Anteil des Aktivators Cer zwischen 0,005 und 0,15.

[0025] Der erfindungsgemäße Granatleuchtstoff kann auch geringe Anteile weiterer chemischer Elemente enthalten, solange diese die Emission, welche erfindungsgemäß durch das Cer in dem angegebenen Wirtsgitter bedingt ist, nicht verhindern, sondern allenfalls nur geringfügig beeinflussen.

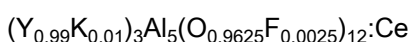
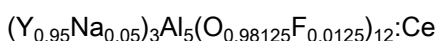
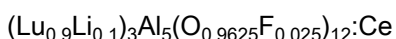
[0026] Bei einer ersten Gruppe bevorzugter Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Granatleuchtstoffes ist das Halogen X im Wirtsgitter enthalten. Dabei umfasst das Wirtsgitter kein Phosphor, sodass die Variable d gleich Null ist und die Summe der Variablen b und c gleich Eins beträgt. Die Variable f beträgt ein Viertel der Variablen k. Die Variable e beträgt Eins minus drei Achteln der Variablen k. Die resultierende allgemeine chemische Formel des Wirtsgitters ist:



[0027] Bei einer zweiten Gruppe bevorzugter Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Granatleuchtstoffes ist Phosphor im Wirtsgitter enthalten. Dabei umfasst das Wirtsgitter kein Halogen X, sodass die Variable f gleich Null ist und die Variable e gleich Eins ist. Die Variable d beträgt ein Drittel der Variablen k. Die Variable b beträgt Eins minus der Variablen c und minus sieben Fünfundvierzigstel der Variablen k. Die resultierende allgemeine chemische Formel des Wirtsgitters ist:



[0028] Grundsätzlich kann AK durch eines der Alkalimetalle Li, Na und K gebildet sein, wofür nachfolgend mehrere Beispiele angegeben sind:

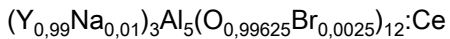
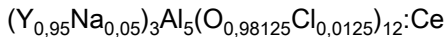
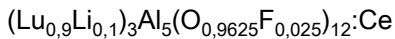


[0029] Das Alkalimetall AK kann auch durch mehrere der Alkalimetalle Li, Na oder K gebildet sein. Weiter bevorzugt ist das Alkalimetall entweder durch Li, durch Na oder durch K gebildet. Diese Alkalimetalle eignen sich besonders gut für den Einbau in das Granatwirtsgitter.

[0030] Bei besonders bevorzugten Ausführungsformen ist das Alkalimetall durch Li gebildet, wodurch die Emissionswellenlänge des Granatleuchtstoffes verringert wird.

[0031] Bei weiteren besonders bevorzugten Ausführungsformen ist das Alkalimetall durch Na gebildet, wodurch die Emissionswellenlänge des Granatleuchtstoffes vergrößert wird.

[0032] Grundsätzlich kann X durch eines der Halogene F, Cl und Br gebildet sein, wofür nachfolgend mehrere Beispiele angegeben sind:



[0033] Das Halogen X kann durch F, Cl oder Br oder aus einer Mischung dieser Elemente gebildet sein. Bevorzugt ist das Halogen X entweder durch F, durch Cl oder durch Br gebildet.

[0034] Bei besonders bevorzugten Ausführungsformen ist das Halogen X durch F gebildet, wodurch die Synthese des Granatleuchtstoffes erleichtert ist.

[0035] Eine erste Gruppe bevorzugter Ausführungsformen umfasst von den Seltenerdmetallen Lu, Y und Gd ausschließlich Lu, sodass $y = z = 0$ und $x = 1 - k$, was zu der allgemeinen Formel $(\text{Lu}_{1-k}\text{AK}_k)_3(\text{Al}_b\text{B}_c\text{P}_d)_5(\text{O}_e\text{X}_f)_{12}$ des Wirtsgitters führt. Ein Beispiel für diesen Leuchtstoff ist $(\text{Lu}_{0,9}\text{Li}_{0,1})_3\text{Al}_5(\text{O}_{0,9625}\text{F}_{0,025})_{12}:\text{Ce}$. Bei dieser ersten Gruppe bevorzugter Ausführungsformen ist das Alkalimetall bevorzugt durch Li gebildet. Hierdurch ist eine Grünverschiebung der Emission bewirkt.

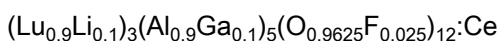
[0036] Eine zweite Gruppe bevorzugter Ausführungsformen umfasst von den Seltenerdmetallen Lu, Y und Gd ausschließlich Y, sodass $x = z = 0$ und $y = 1 - k$, was zu der allgemeinen Formel $(\text{Y}_{1-k}\text{AK}_k)_3(\text{Al}_b\text{B}_c\text{P}_d)_5(\text{O}_e\text{X}_f)_{12}$ des Wirtsgitters führt. Ein Beispiel für diesen Leuchtstoff ist $(\text{Y}_{0,95}\text{Na}_{0,05})_3\text{Al}_5(\text{O}_{0,98125}\text{F}_{0,0125})_{12}:\text{Ce}$. Bei dieser zweiten Gruppe bevorzugter Ausführungsformen ist das Alkalimetall bevorzugt durch Li gebildet. Hierdurch ist eine Grünverschiebung der Emission bewirkt. Alternativ ist bei dieser zweiten Gruppe bevorzugter Ausführungsformen das Alkalimetall bevorzugt durch Na gebildet. Hierdurch ist eine Orangeverschiebung der Emission bewirkt.

[0037] Eine dritte Gruppe bevorzugter Ausführungsformen umfasst von den Seltenerdmetallen Lu, Y und Gd ausschließlich Y und Gd, sodass $x = 0$ und $y + z = 1 - k$, was zu der allgemeinen Formel $(\text{Y}_y\text{Gd}_z\text{AK}_k)_3(\text{Al}_b\text{B}_c\text{P}_d)_5(\text{O}_e\text{X}_f)_{12}$ des Wirtsgitters führt. Beispiele für diesen Leuchtstoff sind $(\text{Y}_{0,45}\text{Gd}_{0,45}\text{Na}_{0,1})_3\text{Al}_5(\text{O}_{0,95}\text{F}_{0,05})_{12}:\text{Ce}$ und $(\text{Y}_{0,45}\text{Gd}_{0,45}\text{Na}_{0,05})_3\text{Al}_5(\text{O}_{0,98125}\text{Cl}_{0,0125})_{12}:\text{Ce}$. Bei dieser dritten Gruppe bevorzugter Ausführungsformen ist das Alkalimetall bevorzugt durch Na gebildet. Hierdurch ist eine Orangeverschiebung der Emission bewirkt.

[0038] Eine vierte Gruppe bevorzugter Ausführungsformen umfasst von den Seltenerdmetallen Lu, Y und Gd ausschließlich Lu und Gd, sodass $y = 0$ und $x + z = 1 - k$, was zu der allgemeinen Formel $(\text{Lu}_x\text{Gd}_z\text{AK}_k)_3(\text{Al}_b\text{B}_c\text{P}_d)_5(\text{O}_e\text{X}_f)_{12}$ des Wirtsgitters führt. Ein Beispiel für diesen Leuchtstoff ist $(\text{Lu}_{0,75}\text{Gd}_{0,15}\text{Li}_{0,1})_3\text{Al}_5(\text{O}_{0,9625}\text{F}_{0,025})_{12}:\text{Ce}$. Bei dieser vierten Gruppe bevorzugter Ausführungsformen ist das Alkalimetall bevorzugt durch Li gebildet.

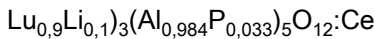
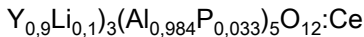
[0039] Der Anteil k des Alkalimetalls beträgt bevorzugt zwischen 0,0025 und 0,2. Der Anteil f des Halogens X beträgt bevorzugt zwischen 0,000625 und 0,05.

[0040] Das im Wirtsgitter vorhandene Aluminium kann teilweise oder vollständig durch den Platzhalter B ersetzt sein. Der Ersatz des Al durch In und/oder Ga führt zur Verringerung der Emissionswellenlänge des Granatleuchtstoffes. Ein Beispiel hierfür ist:



[0041] Bevorzugt wird das Al nur partiell durch B ersetzt, sodass $c < 1$, weiter bevorzugt $c < 0,4$. Bei alternativen bevorzugten Ausführungsformen ist das Al nicht durch B ersetzt, sodass $c = 0$.

[0042] Beispiele aus der zweiten Gruppe bevorzugter Ausführungsformen sind:



[0043] Der erste Wellenlängenbereich reicht bevorzugt von 250 nm bis 500 nm.

[0044] Eine mittlere Wellenlänge des ersten Wellenlängenbereiches, bei welcher die Anregung des Granatleuchtstoffes maximal ist, liegt bevorzugt im blauen Spektralbereich des Lichtspektrums.

[0045] Eine mittlere Wellenlänge des zweiten Wellenlängenbereiches, bei welcher die Emission des Granatleuchtstoffes maximal ist, liegt bevorzugt zwischen 480 nm und 630 nm, besonders bevorzugt zwischen 500 nm und 600 nm.

[0046] Das erfindungsgemäße Verfahren dient der Herstellung eines verbesserten Granatleuchtstoffes. Bei dem herzustellenden Granatleuchtstoff handelt es sich um einen Konversionsleuchtstoff. Folglich ist der herzustellende Granatleuchtstoff durch elektromagnetische Strahlung in einem ersten Wellenlängenbereich anregbar. Bei der elektromagnetischen Strahlung im ersten Wellenlängenbereich kann es sich insbesondere um Licht oder UV-Strahlung handeln. Infolge der Anregung ist eine elektromagnetische Strahlung in einem zweiten Wellenlängenbereich vom Granatleuchtstoff emittierbar. Bei der elektromagnetischen Strahlung im zweiten Wellenlängenbereich kann sich insbesondere Licht oder IR-Strahlung handeln.

[0047] Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst zunächst einen Schritt, bei welchem mindestens eine chemische Verbindung bereitgestellt wird, die Lu, Y und/oder Gd umfasst. Weiterhin wird mindestens eine chemische Verbindung bereitgestellt, die Al, Ga und/oder In umfasst. Mindestens eine der genannten Verbindungen ist durch ein Oxid gebildet. Die genannten Verbindungen sind bevorzugt durch Oxalate, Carbonate, Halide und/oder Oxide gebildet. Besonders bevorzugt sind sämtliche Verbindungen durch Oxide gebildet.

[0048] In einem weiteren Schritt wird eine chemische Verbindung bereitgestellt, die Cer umfasst; bevorzugt Ceroxid oder Ceroxalat.

[0049] Weiterhin wird eine chemische Verbindung der allgemeinen chemischen Formel AKX bereitgestellt. Dabei steht der Platzhalter AK für ein oder mehrere Alkalimetalle, ausgewählt aus der die Elemente Li, Na und K umfassenden Gruppe. Der Platzhalter X steht für ein Halogen, welches aus der die Elemente F, Cl und Br umfassenden Gruppe ausgewählt ist, oder für ein Phosphat. Die chemische Verbindung AKX steht bei dem erfindungsgemäßen Verfahren in einer Doppelfunktion. Sie stellt einen Ausgangsstoff dar, dessen Bestandteile im späteren Reaktionsprodukt, nämlich dem Granatleuchtstoff enthalten sind. Weiterhin wirkt AKX als ein Schmelzmittel.

[0050] In einem weiteren Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die bereitgestellten chemischen Verbindungen vermahlen und zu einer Mischung vermischt. Die Mischung wird anschließend auf eine Temperatur von mehr als 1.400°C, bevorzugt mehr als 1.600°C erwärmt, wodurch die Bestandteile der Mischung zu einem Granatleuchtstoff reagieren. Das Erwärmen erfolgt bevorzugt unter einer reduzierenden Atmosphäre. Schließlich ist der Granatleuchtstoff abzukühlen.

[0051] Das erfindungsgemäße Verfahren dient bevorzugt der Herstellung des erfindungsgemäßen Leuchtstoffes. Besonders bevorzugt dient das erfindungsgemäße Verfahren der Herstellung bevorzugter Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Leuchtstoffes.

[0052] Die erfindungsgemäße Lichtquelle umfasst den erfindungsgemäßen Granatleuchtstoff. Weiterhin umfasst die erfindungsgemäße Lichtquelle eine Strahlungsquelle zur Emission einer elektromagnetischen Strahlung im ersten Wellenlängenbereich. Bei der Strahlungsquelle handelt es sich bevorzugt um ein Halbleiterelement zur Wandlung elektrischer Energie in elektromagnetische Strahlung, insbesondere um einen elektrolumineszierenden Leuchtstoff, beispielsweise einen nitridischen Leuchtstoff. Durch die Strahlungsquelle ist bevorzugt Licht im blauen Spektralbereich des Lichtspektrums emittierbar. Demzufolge umfasst der erste Wellenlängenbereich bevorzugt den blauen Spektralbereich des Lichtspektrums. Die Strahlungsquelle und der Granatleuchtstoff sind in der Lichtquelle so angeordnet, dass die von der Strahlungsquelle emittierbare Strahlung auf den Granatleuchtstoff trifft, um diesen anregen zu können. Die Strahlungsquelle und der Granatleuchtstoff sind in der Lichtquelle bevorzugt so angeordnet, dass eine Mischung der von der Strahlungsquelle emittierbaren

Strahlung und der vom Granatleuchtstoff emittierbaren Strahlung aus der Lichtquelle austreten kann. Bei der Mischung der von der Strahlungsquelle emittierbaren Strahlung und der vom Granatleuchtstoff emittierbaren Strahlung handelt es sich bevorzugt um weißes Licht.

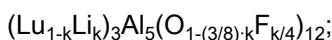
[0053] Bei bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Lichtquelle weist der zweite Wellenlängenbereich des Granatleuchtstoffes eine mittlere Wellenlänge im grünen, gelben oder orangefarbenen Spektralbereich des Lichtspektrums auf. Besonders bevorzugt ist grünes Licht vom Granatleuchtstoff emittierbar. Die mittlere Wellenlänge ist bevorzugt kleiner als 550 nm, besonders bevorzugt kleiner als 530 nm. Die Lichtquelle umfasst weiterhin einen zweiten Konversionsleuchtstoff, der durch die von der Strahlungsquelle emittierbare Strahlung anregbar ist, wodurch elektromagnetische Strahlung im orangefarbenen und/oder roten Spektralbereich des Lichtspektrums vom zweiten Konversionsleuchtstoff emittierbar ist. Die Strahlung der Strahlungsquelle, bei der es sich bevorzugt um Licht im blauen Spektralbereich des Lichtspektrums handelt, die grüne Strahlung des Granatleuchtstoffes und die orangefarbene und/oder rote Strahlung des zweiten Konversionsleuchtstoffes ergeben in ihrer Mischung ein weißes Licht mit einem hohen Farbwiedergabeindex.

[0054] Bei einer alternativen bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Lichtquelle weist der zweite Wellenlängenbereich des Granatleuchtstoffes eine mittlere Wellenlänge im gelben Spektralbereich des Lichtspektrums auf, während es sich bei der Strahlung der Strahlungsquelle um Licht im blauen Spektralbereich des Lichtspektrums handelt. Bei dieser Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Lichtquelle ist bevorzugt kein weiterer Konversionsleuchtstoff vorhanden.

[0055] Die erfindungsgemäße Lichtquelle ist bevorzugt durch eine LED oder durch eine LED-Hintergrundbeleuchtung für eine Flüssigkristallanzeige gebildet.

[0056] Weitere Vorteile, Einzelheiten und Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung bevorzugter Ausführungsformen, unter Bezugnahme auf die Zeichnung. Es zeigen:

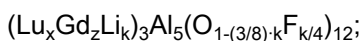
[0057] Fig. 1: Emissionsspektren von bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Granatleuchtstoffes mit einem Wirtgitter der Zusammensetzung



[0058] Fig. 2: Anregungsspektren der in Fig. 1 charakterisierten Ausführungsformen;

[0059] Fig. 3: weitere Anregungsspektren der in Fig. 1 charakterisierten Ausführungsformen;

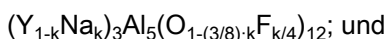
[0060] Fig. 4: Emissionsspektren von bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Granatleuchtstoffes mit einem Wirtgitter der Zusammensetzung



[0061] Fig. 5: Anregungsspektren der in Fig. 4 charakterisierten Ausführungsformen;

[0062] Fig. 6: weitere Anregungsspektren der in Fig. 4 charakterisierten Ausführungsformen;

[0063] Fig. 7: Emissionsspektren von bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Granatleuchtstoffes mit einem Wirtgitter der Zusammensetzung



[0064] Fig. 8: Anregungsspektren der in Fig. 7 charakterisierten Ausführungsformen.

[0065] Fig. 1 bis Fig. 3 betreffen bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Granatleuchtstoffes, welche ein Wirtgitter der allgemeinen chemischen Formel $(\text{Lu}_{1-k}\text{Li}_k)_3\text{Al}_5(\text{O}_{1-(3/8)k}\text{F}_{k/4})_{12}$ aufweisen und mit Cer als Aktivator mit einem molaren Anteil von 0,014 dotiert sind.

[0066] Zur Herstellung dieser Ausführungsformen wurden unterschiedliche Mengen an Lu_2O_3 , CeO_2 , Al_2O_3 und LiF abgewogen und anschließend miteinander vermischt. Diese Mischungen wurden bei einer Temperatur von etwa 1.650°C geglüht, wodurch die Leuchtstoffe gebildet wurden. Bei dieser Reihe der Ausführungsformen

wurde insbesondere der Anteil des LiF variiert. Die abgewogenen Mengen der Ausgangsstoffe sind in Tabelle 1 Tabelle 3 aufgeführt.

Lu ₂ O ₃ in g	CeO ₂ in g	Al ₂ O ₃ in g	LiF in g	LiF in %	Σ in g
141,253	1,735	61,177	1,021	0,50	205,185
139,291	1,711	60,327	2,517	1,25	203,846
137,329	1,687	59,477	4,962	2,50	203,456
135,367	1,663	58,628	9,783	5,00	205,441
129,482	1,590	56,079	18,715	10,0	205,866
141,253	1,735	61,177	0	0	204,165

Tabelle 1

[0067] Fig. 1 zeigt Emissionsspektren einer Reihe dieser Ausführungsformen, bei denen der Anteil des Li und des F variiert und zum Vergleich ein Emissionsspektrum einer Ausführungsform außerhalb der Erfindung, für deren Herstellung kein LiF in der Mischung enthalten war, jedoch im Übrigen der beschriebenen Mischung qualitativ gleich. Die Anregung erfolgte mit einer Strahlung einer Wellenlänge von 465 nm. Die Zuordnung der verschiedenen Ausführungsformen mit unterschiedlichen LiF-Anteilen in der Mischung zu den mit Bezugsziffern gekennzeichneten Spektren ist in Tabelle 2 dargestellt.

[0068] Fig. 2 zeigt Anregungsspektren der beschriebenen Reihe von Ausführungsformen, bei denen der Anteil des Li und des F variiert. Diese Anregungsspektren sind bezogen auf eine Emissionswellenlänge von 515 nm. Die Zuordnung der verschiedenen Ausführungsformen zu den mit Bezugsziffern gekennzeichneten Spektren ist wiederum in Tabelle 2 dargestellt.

[0069] Fig. 3 zeigt weitere Anregungsspektren der beschriebenen Reihe von Ausführungsformen, bei denen der Anteil des Li und des F variiert. Diese weiteren Anregungsspektren sind bezogen auf eine Emissionswellenlänge von 555 nm. Die Zuordnung der verschiedenen Ausführungsformen zu den mit Bezugsziffern gekennzeichneten Spektren ist wiederum in Tabelle 2 dargestellt.

Anteil von LiF in %	Bezugsziffer in Fig. 1	Bezugsziffer in Fig. 2	Bezugsziffer in Fig. 3
0,50	11	21	31
1,25	12	22	32
2,50	13	23	33
5,00	14	24	34
10,0	15	25	35
0	16	26	36

Tabelle 2

[0070] Fig. 4 bis Fig. 6 betreffen weitere bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Granatleuchtstoffes, welche ein Wirtgitter der allgemeinen chemischen Formel $(\text{Lu}_x\text{Gd}_2\text{Li}_k)_3\text{Al}_5(\text{O}_{1-(3/8)k}\text{F}_{k/4})_{12}$ aufweisen und mit Cer als Aktivator mit einem molaren Anteil von 0,050 dotiert sind.

[0071] Zur Herstellung dieser Ausführungsformen wurden unterschiedliche Mengen an Gd₂O₃, CeO₂, Al₂O₃ und LiF abgewogen und anschließend miteinander vermischt. Daraufhin wurde jeweils eine Menge Lu₂O₃ abgewogen und mit der jeweiligen Mischung vermischt. Diese Mischungen wurden bei einer Temperatur von etwa 1.650°C gegläht, wodurch die Leuchtstoffe gebildet wurden. Bei dieser Reihe der Ausführungsformen wurde wiederum insbesondere der Anteil des LiF variiert. Die abgewogenen Mengen der Ausgangsstoffe sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Lu ₂ O ₃ in g	Gd ₂ O ₃ in g	CeO ₂ in g	Al ₂ O ₃ in g	LiF in g	LiF in %	Σ in g
128,933	6,525	6,196	61,177	1,014	0,50	203,845
127,142	6,434	6,110	60,327	2,500	1,25	202,514
125,351	6,344	6,024	59,477	4,930	2,50	202,126
122,665	6,208	5,895	58,203	9,649	5,00	202,619
117,293	5,936	5,637	55,654	18,452	10,0	202,972
128,933	6,525	6,196	61,177	0	0	202,831

Tabelle 3

[0072] Fig. 4 zeigt Emissionsspektren dieser Reihe der Ausführungsformen mit den variierenden Anteilen von Li und F sowie zum Vergleich ein Emissionsspektrum der Ausführungsform außerhalb der Erfindung, für deren Herstellung kein LiF in der Mischung enthalten war. Die Anregung erfolgte mit einer Strahlung einer Wellenlänge von 465 nm. Die Zuordnung der verschiedenen Ausführungsformen mit unterschiedlichen LiF-Anteilen in der Mischung zu den mit Bezugsziffern gekennzeichneten Spektren ist in Tabelle 4 dargestellt.

[0073] Fig. 5 zeigt Anregungsspektren der beschriebenen Reihe von Ausführungsformen, bei denen der Anteil des Li und des F variiert. Diese Anregungsspektren sind bezogen auf eine Emissionswellenlänge von 515 nm. Die Zuordnung der verschiedenen Ausführungsformen zu den mit Bezugsziffern gekennzeichneten Spektren ist wiederum in Tabelle 4 dargestellt.

[0074] Fig. 6 zeigt weitere Anregungsspektren der beschriebenen Reihe von Ausführungsformen, bei denen der Anteil des Li und des F variiert. Diese weiteren Anregungsspektren sind bezogen auf eine Emissionswellenlänge von 555 nm. Die Zuordnung der verschiedenen Ausführungsformen zu den mit Bezugsziffern gekennzeichneten Spektren ist wiederum in Tabelle 4 dargestellt.

Anteil von LiF in %	Bezugsziffer in Fig. 4	Bezugsziffer in Fig. 5	Bezugsziffer in Fig. 6
0,50	41	51	61
1,25	42	52	62
2,50	43	53	63
5,00	44	54	64
10,0	45	55	65
0	46	56	66

Tabelle 4

[0075] Fig. 7 und Fig. 8 betreffen weitere bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Granatleuchtstoffes, welche ein Wirtgitter der allgemeinen chemischen Formel $(Y_{1-k}Na_k)_3Al_5(O_{1-(3/8)k}F_{k/4})_{12}$ aufweisen und mit Cer als Aktivator mit einem molaren Anteil von 0,040 dotiert sind.

[0076] Zur Herstellung dieser Ausführungsformen wurden unterschiedliche Mengen CeO₂, Al₂O₃ und NaF abgewogen und anschließend miteinander vermischt. Daraufhin wurde jeweils eine Menge Y₂O₃ abgewogen und mit der jeweiligen Mischung vermischt. Diese Mischungen wurden in reduzierender Atmosphäre bei einer Temperatur von etwa 1.675°C gegläht, wodurch die Leuchtstoffe gebildet wurden. Bei dieser Reihe der Ausführungsformen wurde insbesondere der Anteil des NaF variiert. Die abgewogenen Mengen der Ausgangsstoffe sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Y ₂ O ₃ in g	CeO ₂ in g	Al ₂ O ₃ in g	NaF in g	NaF in %	Σ in g
217,861	13,838	170,785	1,006	0,25	403,491
216,778	13,770	169,936	2,002	0,50	402,485
216,778	13,770	169,936	3,004	0,75	403,486
215,694	13,701	169,086	3,985	1,00	402,465

216,778	13,770	169,936	4,606	1,15	405,088
215,152	13,666	168,661	5,962	1,50	403,461
218,945	13,907	171,635	0	0	404,488

Tabelle 5

[0077] Fig. 7 zeigt Emissionsspektren dieser Reihe der Ausführungsformen mit den variierenden Anteilen von Na und F sowie zum Vergleich ein Emissionsspektrum der Ausführungsform außerhalb der Erfindung, für deren Herstellung kein NaF in der Mischung enthalten war. Die Anregung erfolgte mit einer Strahlung einer Wellenlänge von 465 nm. Die Zuordnung der verschiedenen Ausführungsformen zu den mit Bezugsziffern gekennzeichneten Spektren ist in Tabelle 6 dargestellt.

[0078] Fig. 8 zeigt Anregungsspektren der beschriebenen Reihe von Ausführungsformen, bei denen der Anteil des Na und des F variiert. Diese Anregungsspektren sind bezogen auf eine Emissionswellenlänge von 565 nm. Die Zuordnung der verschiedenen Ausführungsformen zu den mit Bezugsziffern gekennzeichneten Spektren ist wiederum in Tabelle 6 dargestellt.

Anteil von NaF in %	Bezugsziffer in Fig. 7	Bezugsziffer in Fig. 8
0,25	71	81
0,50	72	-
0,75	73	-
1,00	74	-
1,15	75	-
1,50	-	86
0	77	87

Tabelle 6

[0079] Weitere bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Granatleuchtstoffes weisen ein Wirtsgitter der allgemeinen chemischen Formel $(\text{Lu}_{1-k}\text{Li}_k)_3(\text{Al}_{1-(7/45)k}\text{P}_{k/3})_5\text{O}_{12}$ auf und sind mit Cer als Aktivator mit einem molaren Anteil von 0,010 dotiert.

[0080] Zur Herstellung dieser Ausführungsformen wurden unterschiedliche Mengen CeO_2 , Al_2O_3 und Li_3PO_4 abgewogen und anschließend miteinander vermischt. Daraufhin wurde jeweils eine Menge Lu_2O_3 abgewogen und mit der jeweiligen Mischung vermischt. Diese Mischungen wurden in reduzierender Atmosphäre bei einer Temperatur von etwa 1.650°C gegläht, wodurch die Leuchtstoffe gebildet wurden. Bei dieser Reihe der Ausführungsformen wurde insbesondere der Anteil des Li_3PO_4 variiert. Die abgewogenen Mengen der Ausgangsstoffe sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Lu_2O_3 in g	CeO_2 in g	Al_2O_3 in g	Li_3PO_4 in g	Li_3PO_4 in %
354,565	3,098	152,942	10,212	2,00
354,565	3,098	152,942	20,424	4,00
354,565	3,098	152,942	35,742	7,00
354,565	3,098	152,942	51,060	10,00
354,565	3,098	152,942	61,273	12,00

Tabelle 7

ZITATE ENHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

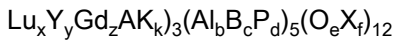
Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- WO 87/02374 A1 [0002]
- JP 10242513 A [0003]
- WO 2012/009455 A1 [0004]
- US 5988925 [0005]
- WO 01/08453 A1 [0006]
- EP 2253689 A2 [0008]
- US 2005/0093442 A1 [0009]
- US 2004/0173807 A1 [0010]

Patentansprüche

1. Granatleuchtstoff, welcher durch elektromagnetische Strahlung in einem ersten Wellenlängenbereich anregbar ist, wodurch elektromagnetische Strahlung in einem zweiten Wellenlängenbereich vom Granatleuchtstoff emittierbar ist, wobei der Granatleuchtstoff mit dreiwertigem Cer aktiviert ist und ein Wirtsgitter der folgenden allgemeinen chemischen Formel aufweist:



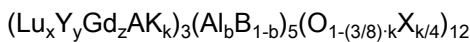
mit:

- AK = ein oder mehrere Alkalimetalle, ausgewählt aus der die Elemente Li, Na und K umfassenden Gruppe;
- B = Ga und/oder In;
- X = ein oder mehrere Halogene, ausgewählt aus der die Elemente F, Cl und Br umfassenden Gruppe;
- $0 \leq x, y, z < 1$;
- $x + y + z + k = 1$;
- $0 < k < 1$;
- $0 \leq b \leq 1$;
- $0 \leq c \leq 1$;
- $0 < b + c$;
- $0 \leq d < 1$;
- $b + c + d \leq 1$;
- $0 < e \leq 1$;
- $0 \leq f < 1$; und
- $e + f < 1$.

2. Granatleuchtstoff nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass:

- $d = 0$;
- $b + c = 1$;
- $f = k/4$; und
- $e = 1 - (3/8) \cdot k$;

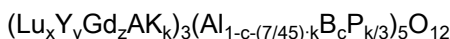
resultierend in der folgenden allgemeinen chemischen Formel des Wirtsgitters:



3. Granatleuchtstoff nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass:

- $e = 1$;
- $f = 0$;
- $d = k/3$; und
- $b = 1 - c - (7/45) \cdot k$;

resultierend in der folgenden allgemeinen chemischen Formel des Wirtsgitters:



4. Granatleuchtstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Platzhalter AK für Li oder für Na steht.

5. Granatleuchtstoff nach Anspruch 2 oder dem auf Anspruch 2 rückbezogenen Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Platzhalter X für F steht.

6. Granatleuchtstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine mittlere Wellenlänge des zweiten Wellenlängenbereiches zwischen 500 nm und 600 nm beträgt.

7. Verfahren zur Herstellung eines Granatleuchtstoffes, folgende Schritte umfassend:

- Bereitstellen mindestens einer Lu, Y und/oder Gd umfassenden Verbindung und mindestens einer Al, Ga und/oder In umfassenden Verbindung, wobei mindestens eine der Verbindungen durch ein Oxid gebildet ist;
- Bereitstellen einer Ce umfassenden Verbindung;
- Bereitstellen einer Verbindung der allgemeinen chemischen Formel AKX, wobei AK für ein oder mehrere Alkalimetalle, ausgewählt aus der die Elemente Li, Na und K umfassenden Gruppe steht, und X für ein aus der die Elemente F, Cl und Br umfassenden Gruppe ausgewähltes Halogen oder für ein Phosphat steht;
- Vermahlen und Vermischen der bereitgestellten chemischen Verbindungen zu einer Mischung;

- Erwärmen der Mischung auf eine Temperatur von mehr als 1.400°C, wodurch die Mischung zu einem Granatleuchtstoff reagiert; und
- Abkühlen des Granatleuchtstoffes.

8. Lichtquelle mit einem Granatleuchtstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6 und mit einer Strahlungsquelle zur Emission einer elektromagnetischen Strahlung im ersten Wellenlängenbereich.

9. Lichtquelle nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass der zweite Wellenlängenbereich des Granatleuchtstoffes ein Maximum im grünen Spektralbereich des Lichtspektrums aufweist, und dass die Lichtquelle einen zweiten Konversionsleuchtstoff umfasst, der durch die von der Strahlungsquelle emittierbare Strahlung anregbar ist, wodurch elektromagnetische Strahlung im orangefarbenen und/oder roten Spektralbereich des Lichtspektrums vom zweiten Konversionsleuchtstoff emittierbar ist.

10. Lichtquelle nach Anspruch 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie durch eine LED oder durch eine LED-Hintergrundbeleuchtung für eine Flüssigkristallanzeige gebildet ist.

Es folgen 4 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

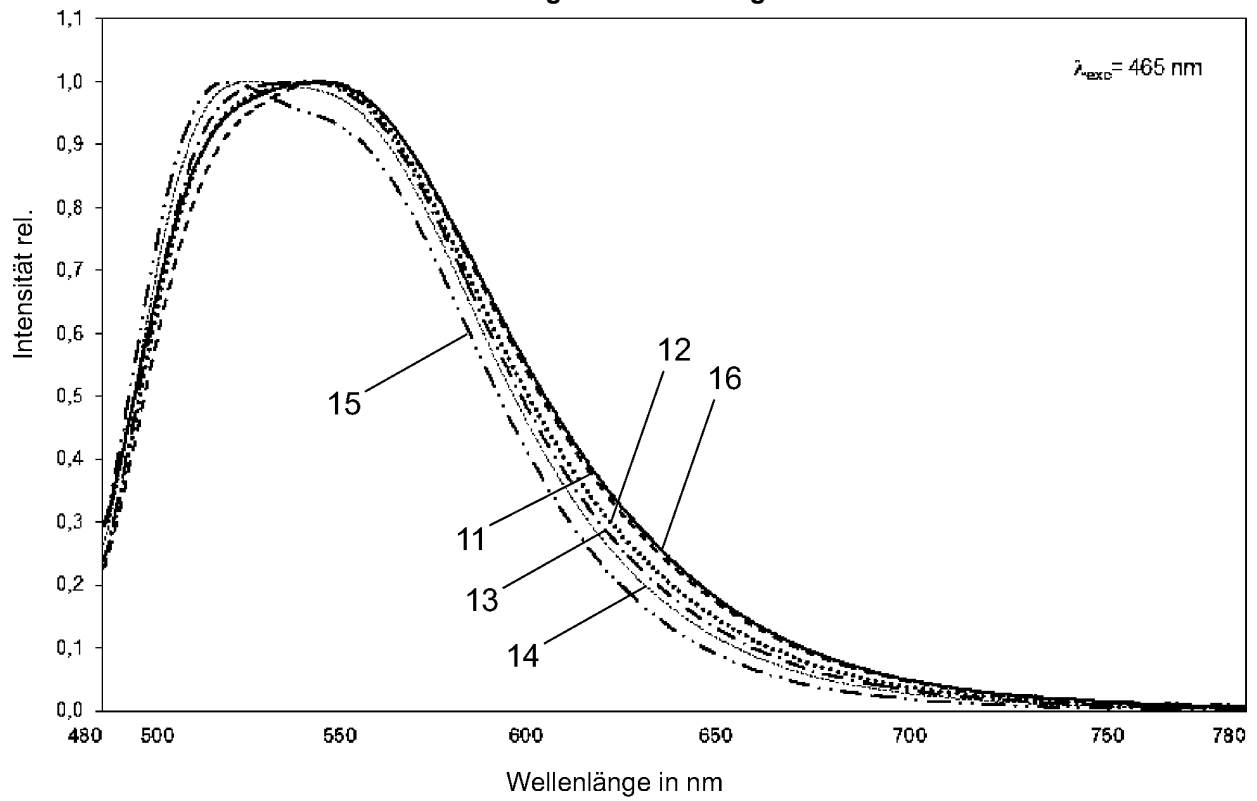


Fig. 1

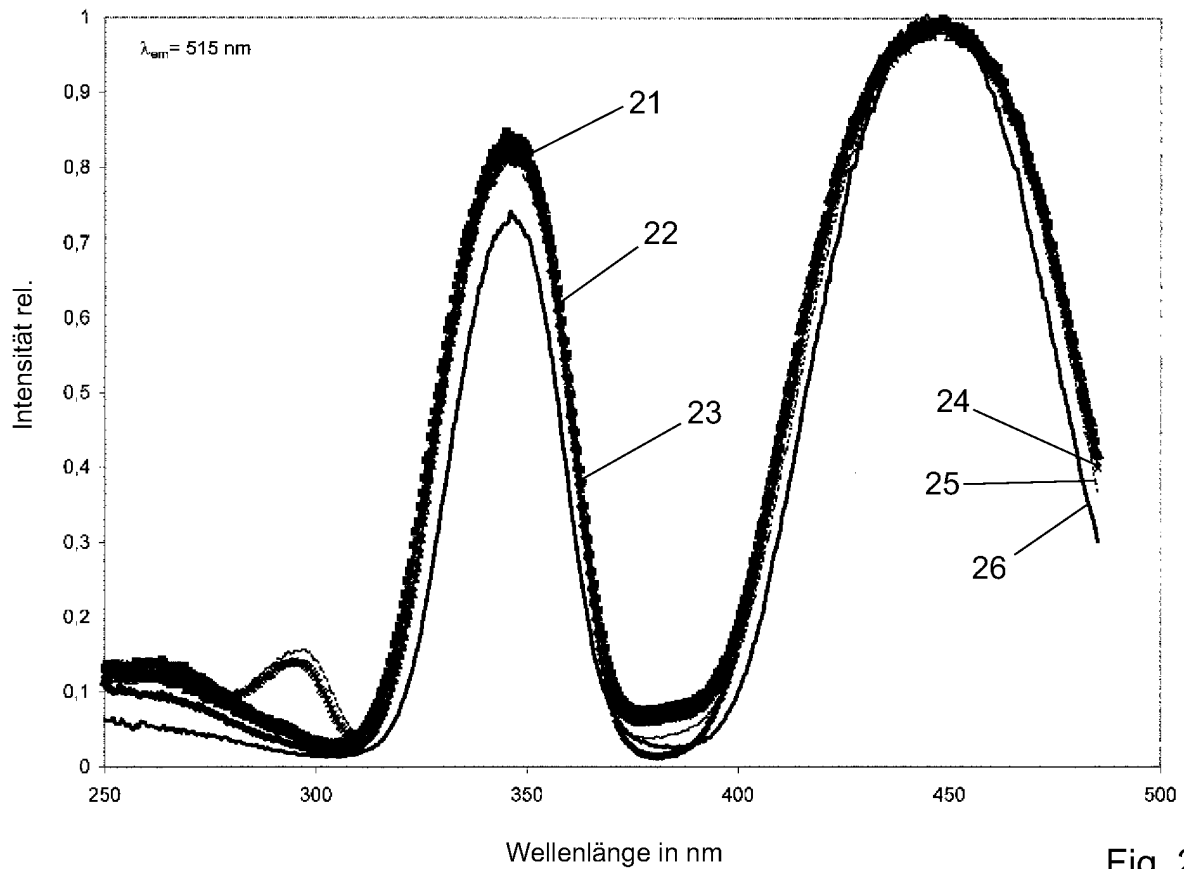


Fig. 2

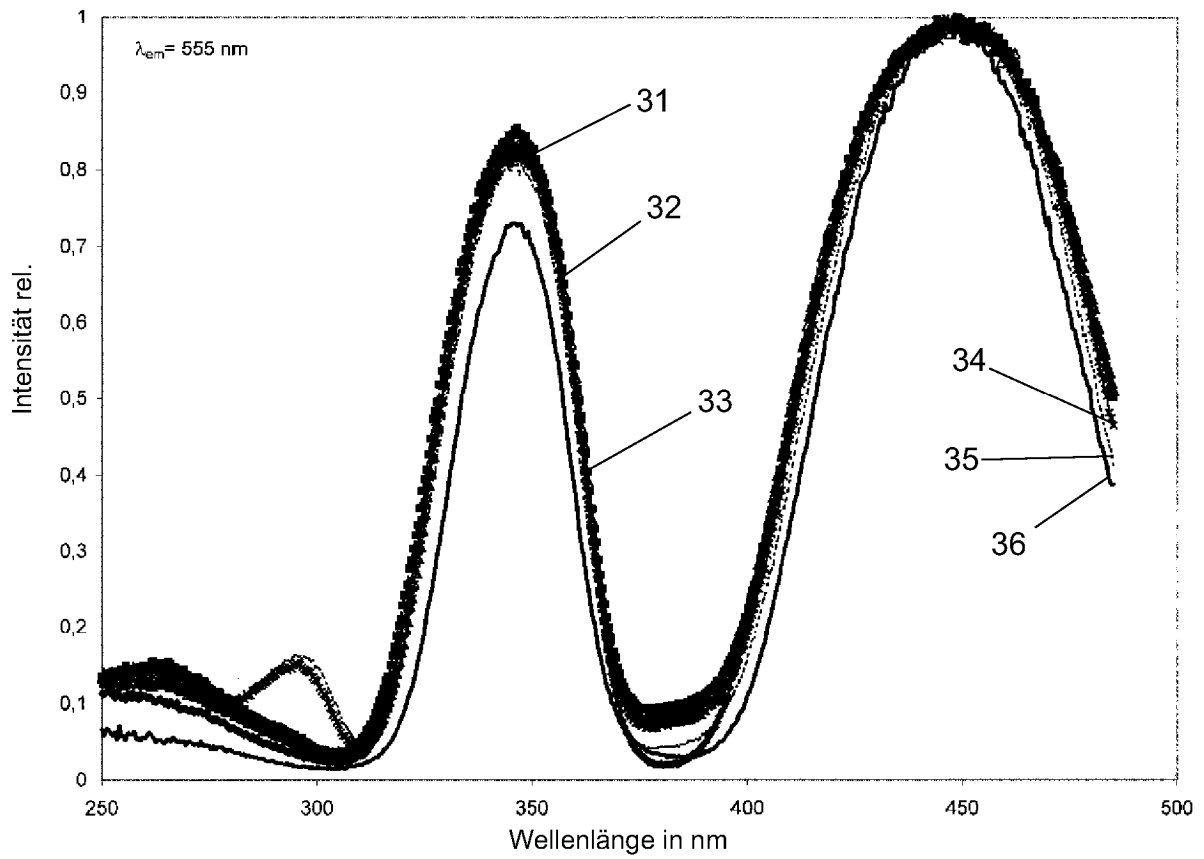


Fig. 3

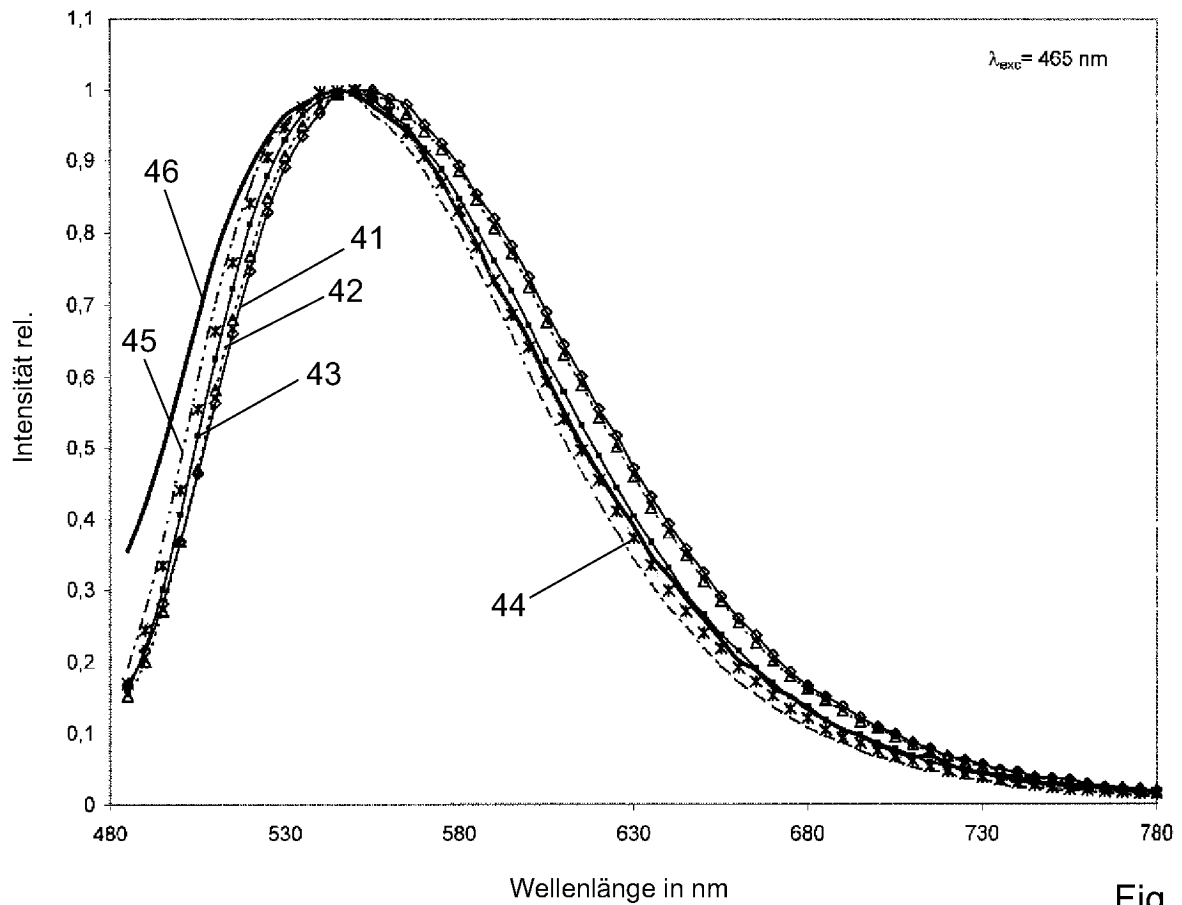


Fig. 4

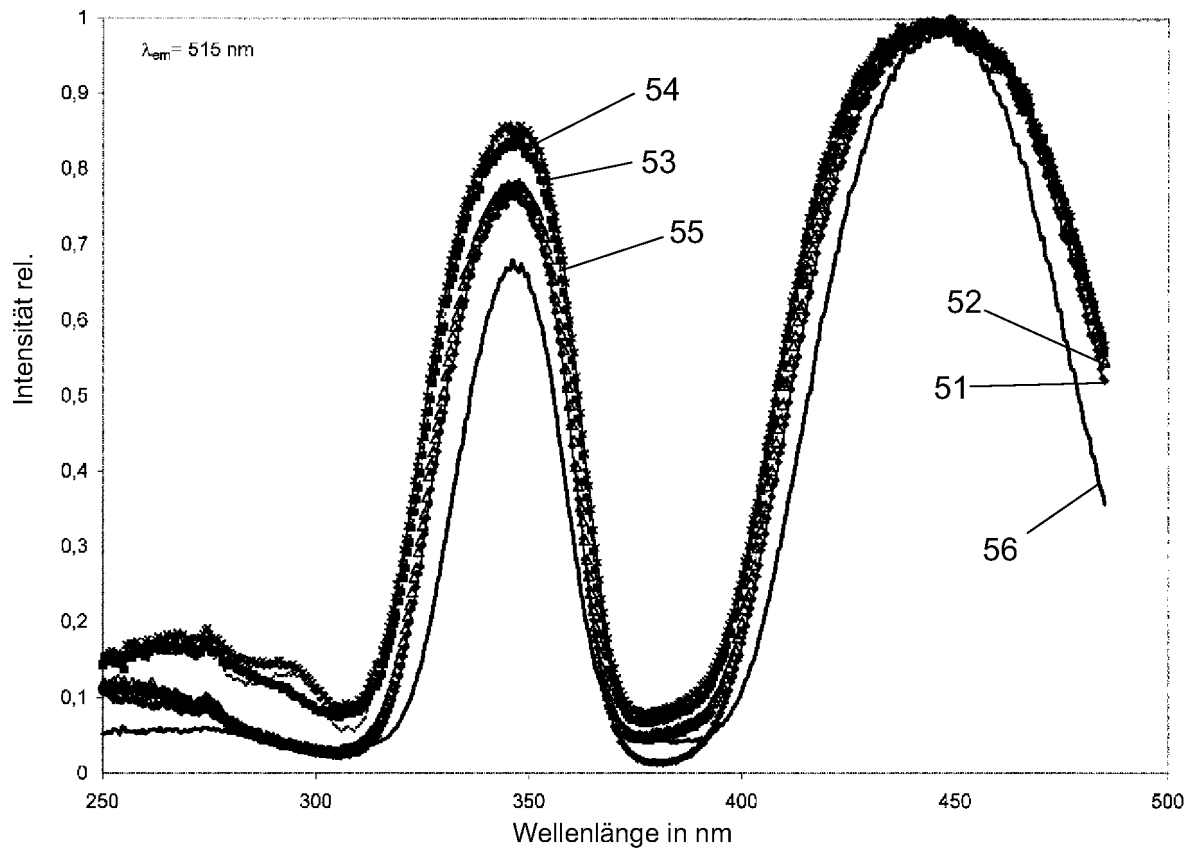


Fig. 5

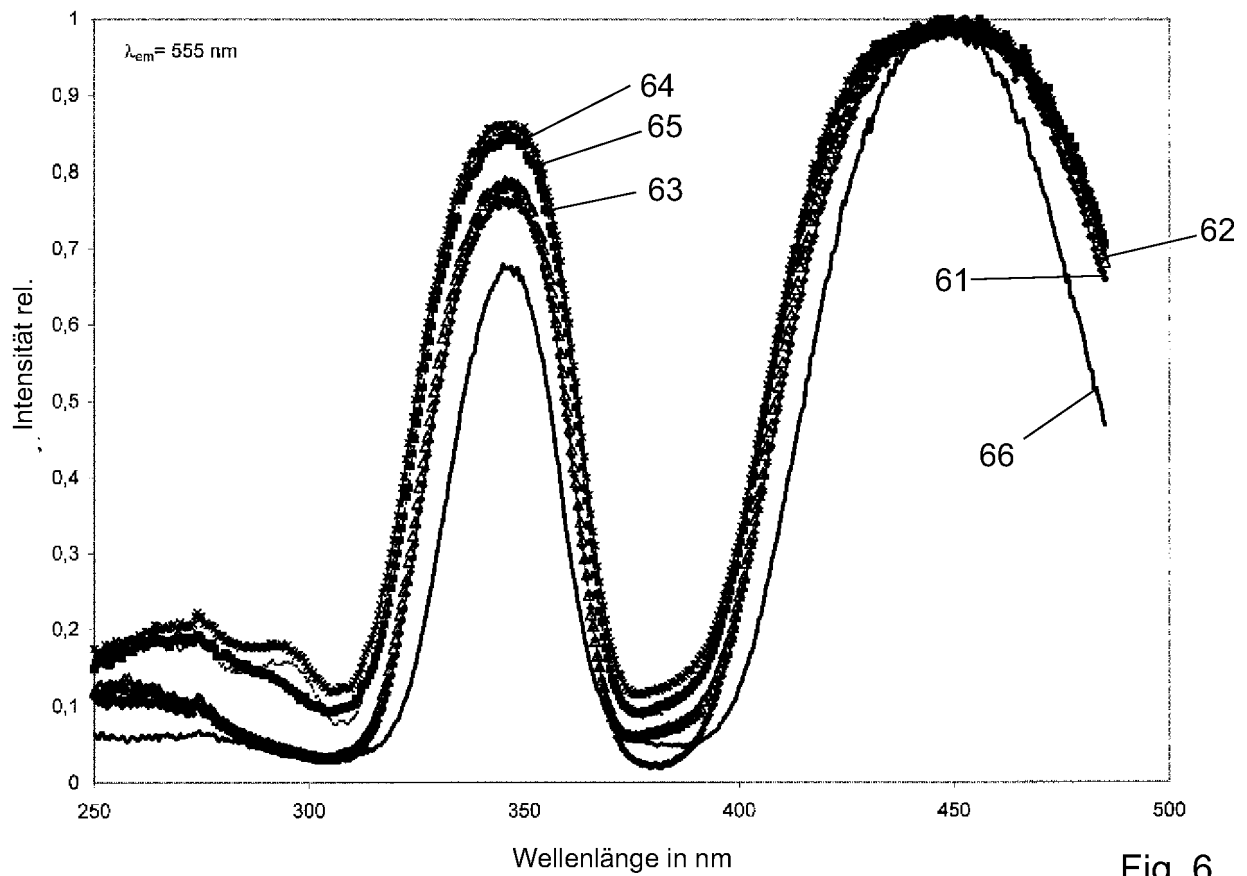


Fig. 6

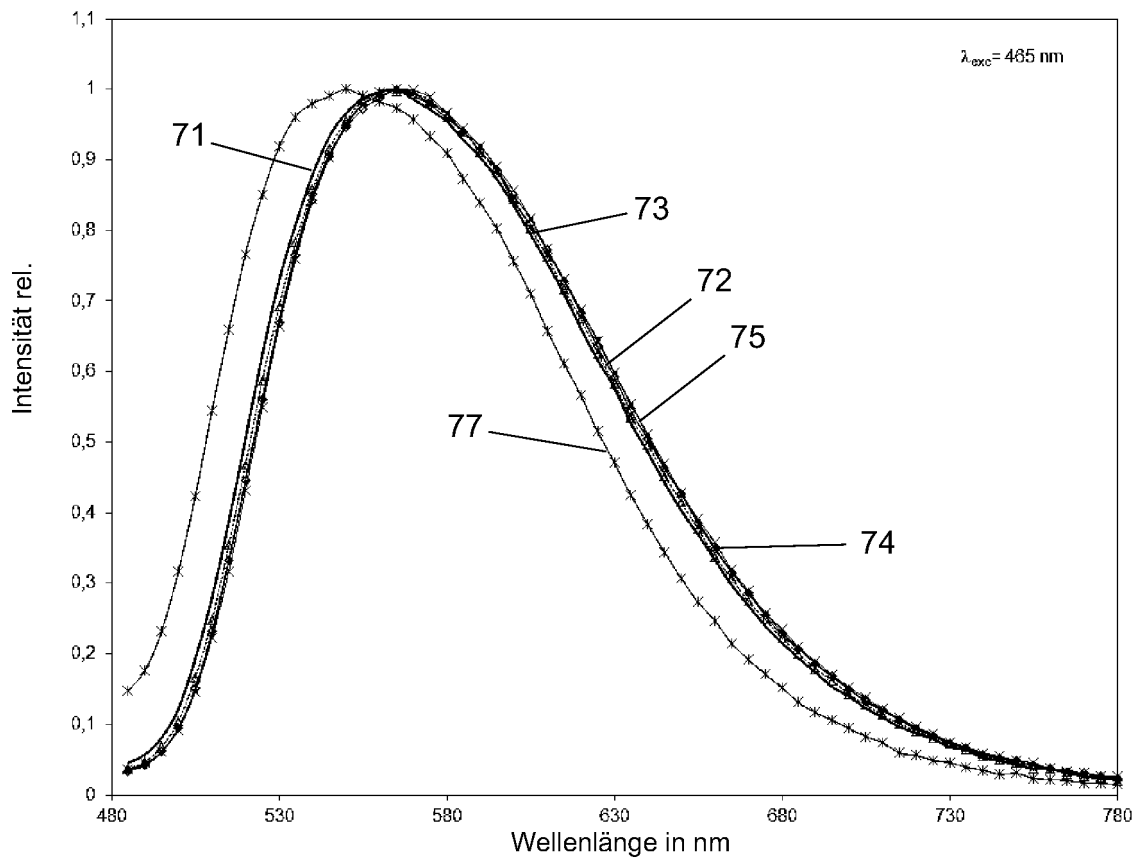


Fig. 7

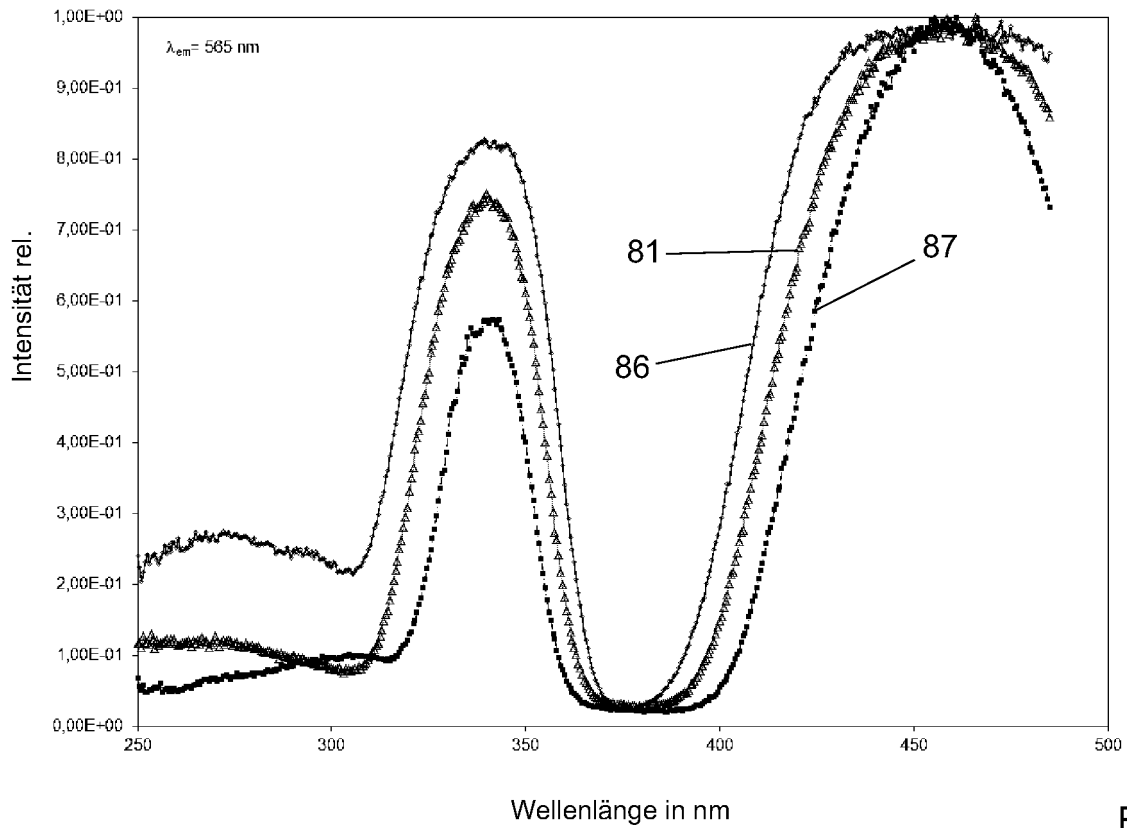


Fig. 8