



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(51) МПК
C09K 11/78 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2007127911/15, 20.07.2005

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
20.07.2005

(30) Конвенционный приоритет:
22.12.2004 EP 04106880.0

(43) Дата публикации заявки: 27.01.2009

(45) Опубликовано: 10.09.2010 Бюл. № 25

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 6565771 B1, 20.03.2003. US 5965192 A, 12.10.1999. US 2003/0168636 A1, 11.09.2003. АХМЕТОВ Н.С. Неорганическая химия. - М.: Высшая школа, 1975, с.326, 333, 372, 384, 385, 427, 432, 445, 471, 476, 486, 491, 496, 546-547, 548, табл.54, 506, 436. МАРКОВСКИЙ Л.Я. и др. Люминофоры. - М.-Л.: Химия, 1966, с.13, 14, 7. US 5518808 A, 21.05.1996. US 6045722 A, 04.04.2000. CA 1137294 A, 14.12.1982.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 23.07.2007

(86) Заявка РСТ:
KR 2005/002333 (20.07.2005)

(87) Публикация РСТ:
WO 2006/068360 (29.06.2006)

Адрес для переписки:
103735, Москва, ул. Ильинка, 5/2, ООО
"Союзпатент", пат.пов. Н.Н.Высоцкой

(72) Автор(ы):

РОТ Гундула (DE),
ТЬЮЗ Вальтер (DE),
ЛИ Чунг Хоон (KR)

(73) Патентообладатель(и):

СЕУЛ СЕМИКОНДАКТОР КО., ЛТД.
(KR),
РОТ Гундула (DE),
ТЬЮЗ Вальтер (DE)

(54) ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ МАТЕРИАЛ

(57) Реферат:

Изобретение относится к люминесцентным материалам, которые могут быть использованы в светодиодах, возбуждаемым ультрафиолетовым или видимым светом. По одному варианту люминесцентные материалы представляют собой алюминат, силикат, германат или их комбинацию, содержат свинец

и/или медь, а также Eu и/или Mn, или Eu и Dy. По другому варианту люминесцентные материалы представляют собой силикат или комбинацию силиката и германата, содержат свинец или медь, а также Mn и/или Eu. По третьему варианту люминесцентные материалы представляют собой антимонат или комбинацию антимоната и германата,

содержат свинец и/или медь, а также Mn. Люминесцентные материалы могут представлять собой германат или комбинацию германата и силиката, содержать свинец или медь, а также Mn или Eu. Согласно последнему варианту люминесцентные материалы представляют собой фосфат или комбинацию фосфата и силиката, содержат свинец или медь,

а также Mn и/или Eu. Люминесцентные материалы по изобретению позволяют получить индекс цветопередачи в светоизлучающем устройстве $Ra > 90$, диапазон цветовых температур от 2000 К до 8000 К и характеризуются улучшенной стабильностью к воздействию воды, влаги и полярных растворителей. 5 н. и 2 з.п. ф-лы, 20 табл.

RU 2398809 C2

RU 2398809 C2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2007127911/15, 20.07.2005**
 (24) Effective date for property rights:
20.07.2005
 (30) Priority:
22.12.2004 EP 04106880.0
 (43) Application published: **27.01.2009**
 (45) Date of publication: **10.09.2010 Bull. 25**
 (85) Commencement of national phase: **23.07.2007**
 (86) PCT application:
KR 2005/002333 (20.07.2005)
 (87) PCT publication:
WO 2006/068360 (29.06.2006)
 Mail address:
103735, Moskva, ul. Il'inka, 5/2, OOO
"Sojuzpatent", pat.pov. N.N.Vysotskoj

(72) Inventor(s):
ROT Gundula (DE),
T'JuZ Val'ter (DE),
LI Chung Khoon (KR)
 (73) Proprietor(s):
SEUL SEMIKONDAKTOR KO., LTD. (KR),
ROT Gundula (DE),
T'JuZ Val'ter (DE)

(54) LUMINESCENT MATERIAL

(57) Abstract:
 FIELD: physics.
 SUBSTANCE: in one version luminescent materials are in form of an aluminate, silicate, germanate or their combination and contain lead and/or copper as well as Eu and/or Mn, or Eu and Dy. In another version the luminescent materials are in form of a silicate or a combination of silicate and germanate and contain lead or copper, as well as Mn and/or Eu. In the third version the luminescent materials are in form of antimonite or a combination of antimonite and germanate and contain lead and/or copper, as well as Mn. The luminescent materials can

be germanate or a combination of germanate and silicate and contain lead or copper, as well as Mn or Eu. In the last version the luminescent materials are in form of a phosphate or a combination of phosphate and silicate and contain lead or copper, as well as Mn and/or Eu.

EFFECT: disclosed luminescent materials enable to obtain colour rendering index in a light-emitting device $R_a > 90$, colour temperature range from 2000 K to 8000 K and are characterised by better stability to effect of water, moisture and polar solvents.

7 cl, 20 tbl, 6 ex

RU 2 398 809 C 2

RU 2 398 809 C 2

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение, в общем, относится к люминесцентным материалам, содержащим редкоземельные элементы, и, более конкретно, к таким люминесцентным материалам, которые предназначены для возбуждения их ультрафиолетовым, а также
5 видимым светом, содержащим соединения, легированные свинцом и/или медью.

Уровень техники

Известны материалы, легированные свинцом или медью, которые имеют короткую длину волны возбуждения, например, от ртутной лампы низкого давления, такие как
10 дисиликат бария, активированный свинцом (Keith H. Butler, The Pennsylvania State University Press, 1980. S 175, orthosilicate activated by lead (Keith H. Butler, The Pennsylvania State University Press, 1980. S.181), акерманиты, активированные свинцом, или Са-метасиликат, активированный Pb^{2+} .

Обычно максимум полосы эмиссии таких люминофоров, активированных свинцом,
15 расположен в диапазоне от 290 нм до 370 нм, при возбуждении на длине волны 254 нм.

Барийсиликат, активированный свинцом, представляет собой люминофор, излучающий ультрафиолетовое излучение, который в настоящее время используется в
лампах для соляриев.

Свинец в основном состоянии 1S_0 имеет два электрона внешней оболочки.

Конфигурация электронов основного состояния представляет собой $d^{10}s^2$, в результате чего самое нижнее возбужденное состояние представляет собой $d^{10}sp$.

Возбужденная конфигурация sp имеет четыре уровня 3P_0 , 3P_1 , 3P_2 и 1P_1 , которые могут
25 быть достигнуты между 165,57 нм (3P_0) и 104,88 нм (1P_1) в свободном ионе. Уровень перехода между возбужденным уровнем 1S_0 и 1P_1 разрешен всеми правилами выбора.

В то время как переходы между 1S_0 и 3P_0 разрешены только при низшей симметрии, переходы между 1S_0 и 3P_1 , а также 3P_2 разрешены только в определенных условиях.

Однако возбуждение между 180 и 370 нм имеет ту же эмиссию. Возбуждение с большей
30 длиной волны, чем 370 нм, не возможно.

Кроме того, известны люминесцентные материалы, в которых свинец содержится, как компонент кристаллической решетки. Люминофоры на основе молибдатов,
35 содержащие MoO_4^{2-} - центры, описанные в Bernhardt, H.J., Phys. Stat. Sol. (a), 91,643, 1985. $PbMoO_4$ проявляют красную эмиссию при комнатной температуре с максимумом эмиссии на 620 нм при фотовозбуждении на длине волны 360 нм.

Однако такая эмиссия не вызвана самим свинцом. В молибдатах люминесцентные свойства не связаны с ионом металла M^{2+} ($M^{2+}MoO_4$, где $M^{2+}=Ca, Sr, Cd, Zn, Ba, Pb$ и
40 т.д.). Здесь причиной, вероятно, являются центры дефектов с ионами MoO_4^{2-} , связанных с ионными вакансиями O^{2-} . Тем не менее, ион Pb^{2+} влияет на предпочтительные свойства эмиссии, поскольку он стабилизирует кристаллическую
решетку основного вещества.

В качестве известного примера, вольфраматы $(Ca, Pb)WO_4$ в виде смешанных кристаллов имеют сильную зеленую эмиссию с высоким квантовым выходом 75%
45 (Blasse, G., Radiationless processes in luminescent materials, in Radiationless Processes, DiBartolo, V., Ed. Plenum Press, New York, 1980, 287). При возбуждении на длине волны 250 нм $PbWO_4$ проявляет эмиссию синего цвета, и при возбуждении на длине
50 волны 313 нм $PbWO_4$ имеет эмиссию в полосе оранжевого цвета, что может быть связано с дефектами Шоттки или с ионами - загрязнителями (Phosphor Handbook, edited under the Auspice of Phosphor Research Society, CRC Press New York, 1998. S 205).

Медь используется как одновалентный активатор в ортофосфатах (Wanmaker, W.L. and Bakker, C, J. *Electrochem. Soc.*, 106,1027,1959) с максимумом эмиссии на длине волны 490 нм. Основное состояние одновалентной меди представляет собой
 5 заполненную $3d^{10}$ оболочку. То есть, уровень 1S_0 . После возбуждения самая нижняя возбужденная конфигурация представляет собой $3d^9 4s$. Эта конфигурация имеет два члена 3D и 1D . Следующая более высокая конфигурация, $3d^9 4p$, дает 6 термов $^3P^o$, $^3F^o$, $^3D^o$, $^1F^o$, $^1D^o$ и $^1P^o$. Переходы между основным состоянием 1S_0 и 1D , или 3D запрещены
 10 из-за парности спинов, соответственно. В ионах меди разрешено возбуждение до уровня кристаллического поля термов 4P . Эмиссия может быть получена, либо в результате прямого возврата из нечетного состояния поликристалла до основного состояния, либо в результате комбинации переходов вначале из нечетного состояния до уровня кристаллического поля, и после этого второго перехода из этих состояний
 15 3D или 1D конфигурации $3d^9 4s$ в основное состояние.

Основное состояние двухвалентной меди имеет конфигурацию $3d^9$. То есть уровень $^2D_{5/2}$. В двухвалентной меди один из d-электронов может быть возбужден до орбитали $4s$ или $4p$. Нижняя конфигурация возбуждения представляет собой $3d^8 4s$ с
 20 двумя кватертными членами 4F , 4P и четырьмя дублетными членами 2F , 2D , 2P и 2G без эмиссии, связанной с запрещенными переходами. Более высокая существующая конфигурация представляет собой конфигурацию $3d^8 4p$ с четырьмя термами $^4D^o$, $^4G^o$, $^4F^o$ и $^4P^o$, в которой может происходить эмиссия.

Сульфидные люминофоры, активированные или коактивированные медью, хорошо известны и коммерчески используются в электронно-лучевых трубках. Излучающий
 25 зеленым ZnS: Cu, Al (в котором медь используется как активатор, и Al используется как коактиватор) играет очень важную роль в ЭЛТ.

В люминофоре на основе сульфида цинка люминесцентный материал может быть классифицирован на пять видов, в зависимости от относительного соотношения
 30 концентрации активаторов и коактиваторов (van Gool, W., Philips Res. Rept. Suppl, 3,1,1961). Здесь, люминесцентные центры сформированы из глубоких доноров или глубоких акцепторов или в результате их ассоциации на ближайших соседних
 35 сайтах (Phosphor Handbook, edited under the Auspice of Phosphor Research Society, CRC Press New York, 1998. S.238).

Ортофосфаты, активированные медью (Wanmaker, W.L., and Spier, H.L., JCS 109 (1962), 109), и пирофосфаты, алюмосиликаты, силикаты и триполифосфаты, все активированные медью, описаны в 'Keith H. Butler, The Pennsylvania State University
 40 Press, 1980, S.281'. Однако такие люминофоры можно использовать только при возбуждении ультрафиолетовым светом с короткой длиной волны. Из-за их нестабильных химических свойств и температурного поведения их нельзя использовать в флюоресцентных лампах.

Влияние ионов свинца и меди в качестве компонента решетки основного вещества в соединениях, доминированных кислородом, активированных ионами редкоземельных элементов таких, как Eu^{2+} , Ce^{3+} и другие, еще не было описано. Следует ожидать, что
 45 внедрение свинца и/или меди в качестве компонента кристаллической решетки основного вещества влияет на предпочтительные люминесцентно-оптические свойства, что позволяет улучшить интенсивность люминесценции, а также обеспечить желательный сдвиг максимума эмиссии, цветовые точки и форму спектра эмиссии и
 50 стабилизацию кристаллической решетки.

Влияние ионов свинца и/или ионов меди в качестве компонентов кристаллической решетки основного вещества должно обеспечить улучшенные свойства люминесценции при возбуждении на длине волны больше, чем 360 нм. В этой области длины волн ни один из ионов не проявляет переход собственного излучения из-за
5 уровня энергии конфигурации своих электронов, в связи с этим излучение возбуждения любого рода не может быть потеряно.

Люминесцентные материалы, легированные свинцом и медью проявляют улучшенную интенсивность эмиссии по сравнению с люминесцентными материалами,
10 не содержащими эти компоненты в кристаллической решетке. Кроме того, в качестве предпочтительного эффекта, люминесцентные материалы, легированные свинцом и медью проявляют сдвиг длины волны эмиссии в сторону большей или меньшей энергии.

Для соединения, содержащего свинец или медь, эти ионы не реагируют как активаторы в самом широком смысле. Однако использование этих ионов оказывает
15 влияние на разделение поликристалла, а также на ковалентность.

Ионы свинца, имеющие ионный радиус 119 пм, могут очень легко заменять щелочноземельные ионы Ca, имеющие ионный радиус 100 пм, и Sr, имеющие ионный
20 радиус 118 пм. Электроотрицательность свинца, составляющая 1,55 гораздо больше, чем у Ca (1,04) и Sr (0,99). Приготовление веществ, содержащих свинец, является сложным из-за возможности окисления этих ионов в разреженной атмосфере. Для приготовления соединений, легированных свинцом, для которого требуется разреженная атмосфера, необходимо использовать специальные подготовительные
25 процессы.

Показано влияние свинца в поликристалле, который, в основном, сдвигает характеристики эмиссии в зависимости от замещенных ионов. В случаях замещения Sr
30 или Ba ионами Pb в Eu-активированных алюминатах и/или силикатах, максимум эмиссии должен быть сдвинут к большему значению длины волны из-за меньшего ионного радиуса Pb по сравнению с ионными радиусами Ba и Sr. Это приводит к получению более сильного поля кристалла вокруг ионного активатора.

Аналогичный эффект проявляется при замене щелочноземельных ионов медью. Здесь эффект проявляется из-за дополнительного влияния. Из-за более высокого
35 ионного потенциала меди в качестве показателя ионного заряда, и ионного радиуса, по сравнению с более крупными ионами щелочноземельных элементов, ионы меди могут сильнее притягивать соседние ионы кислорода, чем ионы щелочноземельных элементов. Таким образом, в результате замены более крупных ионов Ca, Sr и Ba редкоземельных элементов медью также получают более сильное поле кристалла
40 вокруг активаторов. Таким образом, можно влиять на форму полосы эмиссии, при этом сдвиг пика эмиссии в сторону больших значений длины волны связан с расширением кривой эмиссии для эмиссии в полосе. Кроме того, становится возможным повысить интенсивность эмиссии в результате внедрения ионов меди и свинца. Обычно сдвиг пиков эмиссии в сторону более длинных, а также в сторону
45 более коротких значений длины волны является предпочтительным в области освещения при использовании светодиодов. Здесь необходимо реализовать тонкую настройку для получения специальной длины волны с требуемыми цветовыми
50 точками, а также для получения оптических устройств с большей яркостью. Используя катионы, медь и свинец, такая тонкая настройка становится возможной.

Известно, что некоторые люминесцентные материалы и люминофоры являются нестабильными в воде, при воздействии влажности воздуха, паров воды или полярных

растворителей. Например, алюминаты со структурой шпинели или силикаты с ромбической структурой, а также акерманитовой структурой, проявляют, в большей или меньшей степени, чувствительность к воде, влажности воздуха, парам воды или полярным растворителям, из-за высокой степени основности. Однако благодаря более высокой ковалентности и более низкой степени основности внедрение свинца или меди в кристаллическую решетку основного вещества должно улучшить это поведение люминесцентных материалов в отношении воды, влажности воздуха и полярных растворителей, если ими заменить катионы, имеющие высокую основность.

Раскрытие сущности изобретения

Техническая проблема

Учитывая описанный выше предшествующий уровень техники, цель настоящего изобретения состоит в создании люминесцентных материалов, легированных свинцом и/или медью, в которых обеспечивается большая возможность замены ионов редкоземельных элементов свинцом и медью, со сдвигом полосы эмиссии в сторону более длинной или более короткой длины волны соответственно.

Другая цель настоящего изобретения состоит в создании люминесцентных материалов, содержащих медь и/или свинец, с улучшенными люминесцентными свойствами, а также с улучшенной стабильностью при воздействии воды, влажности, а также других полярных растворителей.

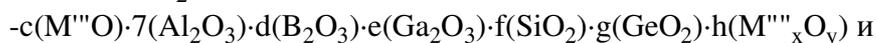
Дополнительная цель настоящего изобретения состоит в создании люминесцентных материалов, легированных свинцом и/или медью, которые позволяют обеспечить в светодиодах большой диапазон цветовой температуры от, приблизительно 2000 К до 8000 К или 10000 К, и значение ИЦП (CRI, индекс цветопередачи), вплоть до уровня, превышающего 90.

Техническое решение

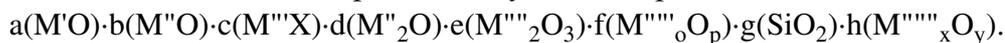
Для достижения этих и других целей, которые воплощены и широко описаны здесь, одни люминесцентные материалы, предназначенные для возбуждения их ультрафиолетовым светом или видимым светом, содержат химические соединения, легированные свинцом и/или медью, содержащие редкоземельный элемент или другие люминесцентные ионы.

Люминесцентные материалы могут состоять из одного или больше соединений, таких как алюминаты, силикаты, антимонаты, германаты-силикаты и/или фосфаты.

Алюминат может быть выражен следующей формулой:



Силикат может быть выражен следующим образом:



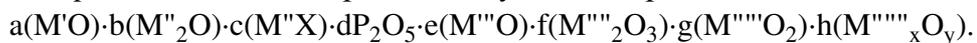
Антимонат может быть выражен следующим образом:



Германат /или германат-силикат может быть выражен следующим образом:



Фосфат может быть выражен следующим образом:



В то же время люминесцентные материалы можно использовать как преобразователь первичного ультрафиолетового света с большой длиной волны в диапазоне 300-400 нм и/или излучения синего цвета в диапазоне 380-500 нм,

генерируемых одним или несколькими одними первичными элементами светоизлучающего устройства, для получения света в видимом диапазоне спектра вплоть до индекса цветопередачи Ra>90.

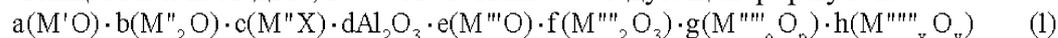
Кроме того, люминесцентные материалы, можно использовать в светодиодах в виде одного соединения и/или смеси из множества отдельных соединений для получения белого света с цветопередачей, вплоть до Ia.

Подробное описание изобретения

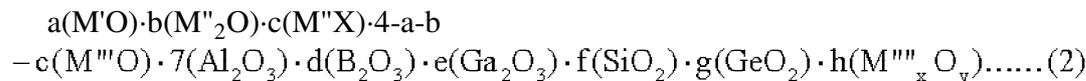
Настоящее изобретение будет более подробно описано ниже.

Пример 1.

Люминесцентные материалы, предназначенные для возбуждения ультрафиолетовым светом или видимым светом, содержат алюминаты, легированные свинцом и/или медью, в соответствии со следующей формулой:



в которой M' может представлять собой Pb, Cu и/или любую их комбинацию; M'' может представлять собой один или больше одновалентных элементов, например, Li, Na, K, Rb, Cs, Au, Ag и/или любую их комбинацию; M''' может представлять собой один или больше двухвалентных элементов, например Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Mn и/или любую их комбинацию; M'''' может представлять собой один или больше трехвалентных элементов, например Sc, V, Ga, In и/или любую их комбинацию; M'''''' может представлять собой Si, Ge, Ti, Zr, Mn, V, Nb, Ta, W, Mo и/или любую их комбинацию; M'''''''' может представлять собой Bi, Sn, Sb, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu и/или любую их комбинацию; X может представлять собой F, Cl, Br, J и/или любую их комбинацию; $0 < a \leq 2$; $0 \leq b \leq 2$; $0 \leq c \leq 2$; $0 \leq d \leq 8$; $0 \leq e \leq 4$; $0 \leq f \leq 3$; $0 \leq g \leq 8$; $0 < h \leq 2$; $1 \leq o \leq 2$; $1 \leq p \leq 5$; $1 \leq x \leq 2$; и $1 \leq y \leq 5$.

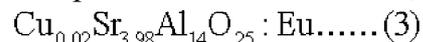


в которой M' может представлять собой Pb, Cu и/или любую их комбинацию; M'' может представлять собой один или больше одновалентных элементов, например Li, Na, K, Rb, Cs, Au, Ag и/или любую их комбинацию; M''' может представлять собой один или больше двухвалентных элементов, например Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Mn и/или любую их комбинацию; M'''' может представлять собой Bi, Sn, Sb, Sc, Y, La, V, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu и любую их комбинацию; X может представлять собой F, Cl, Br, J и любую их комбинацию; $0 < a \leq 4$; $0 \leq b \leq 2$; $0 \leq c \leq 2$; $0 \leq d \leq 1$; $0 \leq e \leq 1$; $0 \leq f \leq 1$; $0 \leq g \leq 1$; $0 < h \leq 2$; $1 \leq x \leq 2$ и $1 \leq y \leq 5$.

Приготовление люминесцентных материалов, легированных медью или свинцом, может представлять собой основную реакцию в твердой фазе. Можно использовать чистые исходные материалы без каких-либо примесей, например железа. Любые исходные материалы, которые можно преобразовать в окислы через обработку нагревом, можно использовать для формирования люминофоров с доминирующим кислородом.

Примеры приготовления.

Приготовление люминесцентного материала, имеющего формулу (3)



Исходные материалы: CuO, SrCO₃, Al(OH)₃, Eu₂O₃ и/или любая их комбинация.

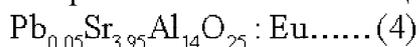
Исходные материалы в форме оксидов, гидроокислов и/или карбонатов могут быть смешаны в стехиометрических пропорциях вместе с небольшим количеством флюса, например H₃BO₃. Смесь может быть отождена в тигле из глинозема на первом этапе

при температуре, приблизительно 1200°C, приблизительно в течение одного часа. После перемалывания предварительно обожженных материалов выполняют второй этап обжига при температуре приблизительно 1450°C в разреженной атмосфере в течение, приблизительно 4 часов. После этого материал может быть перемолот, промыт, высушен и просеян. Полученный в результате люминесцентный материал может иметь максимум эмиссии на длине волны приблизительно 494 нм.

Таблица 1: Eu^{2+} -активированный алюминат, легированный медью, по сравнению с Eu^{2+} -активированным алюминатом без меди при длине волны возбуждения, приблизительно 400 нм.

	Соединение, легированное медью	Соединение без меди
	$\text{Cu}_{0,02}\text{Sr}_{3,98}\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$	$\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$
Плотность светового потока (%)	103,1	100
Длина волны (нм)	494	493

Приготовление люминесцентного материала, имеющего формулу (4)



Исходные материалы: PbO , SrCO_3 , Al_2O_3 , Eu_2O_3 и/или любая их комбинация.

Исходные материалы в форме очень чистых оксидов, карбонатов и других компонентов, которые могут разлагаться под действием тепла на оксиды, могут быть смешаны в стехиометрической пропорции вместе с малыми количествами флюса, например, H_3BO_3 . Смесь может быть отожжена в тигле из глинозема при температуре приблизительно 1200°C в течение приблизительно одного часа на воздухе. После перемалывания предварительно обожженных материалов выполняют второй этап отжига при приблизительно 1450°C на воздухе в течение приблизительно 2 часов и дополнительно в разреженной атмосфере в течение приблизительно 2 часов. Затем материал может быть перемолот, промыт, высушен и просеян. Полученный в результате люминесцентный материал может иметь максимум эмиссии на длине волны приблизительно от 494,5 нм.

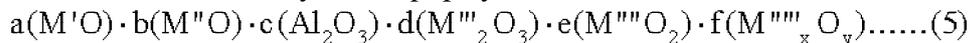
Таблица 2		
Eu ²⁺ -активированный алюминат, легированный свинцом, по сравнению с: Eu ²⁺ -активированным алюминатом без свинца при длине волны возбуждения приблизительно 400 нм		
	Соединение, легированное свинцом	Соединение без свинца
	$\text{Pb}_{0,05}\text{Sr}_{3,95}\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$	$\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$
Плотность светового потока (%)	101,4	100
Длина волны (нм)	494,5	493

Таблица 3: оптические свойства некоторых алюминатов, легированных медью и/или свинцом, возбуждаемых ультрафиолетовым светом с большой длиной волны и/или видимым светом, и их плотность светового потока в % при длине волны возбуждения 400 нм.

Состав	Возможный диапазон возбуждения (нм)	Плотность светового потока при возбуждении на длине волны 400 нм по сравнению с соединениями, не легированными медью/свинцом (%)	Длина волны пика материалов, легированных свинцом/ медью (нм)	Длина волны пика материалов без свинца/меди (нм)
$Cu_{0,5} Sr_{3,5} Al_{14} O_{25} : Eu$	360 - 430	101,2	495	493
$Cu_{0,02} Sr_{3,98} Al_{14} O_{25} : Eu$	360 - 430	103,1	494	493
$Pb_{0,05} Sr_{3,95} Al_{14} O_{25} : Eu$	360 - 430	101,4	494,5	493
$Cu_{0,01} Sr_{3,99} Al_{13,995} Si_{0,005} O_{25} : Eu$	360 - 430	103	494	492
$Cu_{0,01} Sr_{3,95} Ba_{0,595} Al_{14} O_{25} : Eu, Dy$	360 - 430	100,8	494	493
$Pb_{0,05} Sr_{3,95} Al_{13,95} Ga_{0,05} O_{25} : Eu$	360 - 430	101,5	494	494

Пример 2.

Люминесцентные материалы для возбуждения их ультрафиолетовым светом или видимым светом содержат алюминаты, легированные свинцом и/или медью в соответствии со следующей формулой:



в которой M' может представлять собой Pb, Cu и/или любую их комбинацию; M'' может представлять собой Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Mn и/или любую их комбинацию; M''' может представлять собой B, Ga, V и/или любую их комбинацию; M'''' может представлять собой Si, Ge, Ti, Zr, Hf и/или любую их комбинацию; M'''''' может представлять собой Bi, Sn, Sb, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu и/или любую их комбинацию; $0 < a \leq 1$; $0 \leq b \leq 2$; $0 < c \leq 8$; $0 \leq d \leq 1$; $0 \leq e \leq 1$; $0 < f \leq 2$; $1 \leq x \leq 2$ и $1 \leq y \leq 5$.

Значения пика и плотности по Примеру 2 представлены в Таблице 7, которая приведена ниже.

Пример приготовления:

Приготовление люминесцентного материала, имеющего формулу (6)



Исходные материалы: CuO, SrCO₃, Al₂O₃, SiO₂, Eu₂O₃ и/или любая их комбинация.

Исходные материалы в форме, например, чистых оксидов и/или карбонатов могут быть смешаны в стехиометрических пропорциях вместе с малым количеством флюса, например, AlF₃. Смесь может быть отожжена в тигле из глинозема при температуре приблизительно 1250°C в разреженной атмосфере в течение приблизительно 3 часов.

После этого материал может быть перемолот, промыт, высушен и просеян.

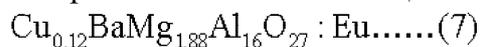
Полученный в результате люминесцентный материал может иметь максимум эмиссии на длине волны приблизительно 521,5 нм.

Таблица 4

Eu²⁺-активированный алюминат, легированным медью, по сравнению с Eu²⁺-активированными алюминатом без меди при длине волны возбуждения приблизительно 400 нм

	Соединение, легированное медью	Соединение без меди
	Cu _{0,05} Sr _{0,95} Al _{1,9997} Si _{0,0003} O ₄ :Eu	SrAl ₂ O ₄ :Eu
Плотность светового потока (%)	106	100
Длина волны (нм)	521,5	519

Приготовление люминесцентного материала по формуле (7)



Исходные материалы: CuO, MgO, BaCO₃, Al(OH)₃, Eu₂O₃ и/или любая их комбинация.

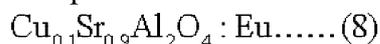
Исходные материалы в форме, например, чистых оксидов, гидроокислов и/или карбонатов могут быть смешаны в стехиометрической пропорции с малым количеством флюса, например AlF₃. Смесь может быть отожжена в тигле из глинозема при температуре приблизительно 1420°C в разреженной атмосфере в течение, приблизительно 2 часов. После этого материал может быть перемолот, промыт, высушен и просеян. Полученный в результате люминесцентный материал может иметь максимум эмиссии на длине волны приблизительно 452 нм.

Таблица 5

Eu²⁺-активированный алюминат, легированный медью, по сравнению с Eu²⁺-активированным алюминатом, не легированным медью, при длине волны возбуждения 400 нм

	Соединение, легированное медью	Соединение без меди
	Cu _{0,12} BaMg _{1,88} Al ₁₆ O ₂₇ :Eu	BaMg ₂ Al ₁₆ O ₂₇ :Eu
Плотность светового потока (%)	101	100
Длина волны (нм)	452	450

Приготовление люминесцентного материала, имеющего формулу (8)



Исходные материалы: PbO, SrCO₃, Al(OH)₃, Eu₂O₃ и/или любая их комбинация.

Исходные материалы в форме, например, чистых оксидов, гидроокислов и/или карбонатов могут быть смешаны в стехиометрической пропорции с малым количеством флюса, например, H₃BO₃. Смесь может быть отожжена в тигле из глинозема при температуре приблизительно 1000°C в течение приблизительно 2 часов на воздухе. После перемола предварительно обожженных материалов выполняют второй этап отжига при температуре приблизительно 1420°C на воздухе в течение приблизительно 1 часа и в разреженной атмосфере в течение приблизительно 2 часов. После этого материал может быть перемолот, промыт, высушен и просеян. Полученный в результате люминесцентный материал может иметь максимум эмиссии на длине волны, приблизительно 521 нм.

Таблица 6

Eu²⁺-активированный алюминат, легированный свинцом, по сравнению с Eu²⁺-активированным алюминатом без свинца при длине волны возбуждения приблизительно 400 нм.

	Соединение, легированное свинцом	Соединение без свинца
	Pb _{0,1} Sr _{0,9} Al ₂ O ₄ :Eu	SrAl ₂ O ₄ :Eu
Плотность светового потока (%)	102	100
Длина волны (нм)	521	519

Результаты, полученные для алюминатов, легированных медью и/или свинцом,

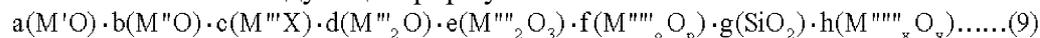
показаны в таблице 7.

Таблица 7: оптические свойства некоторых алюминатов, легированных медью и/или свинцом, возбуждаемых ультрафиолетовым светом с большой длиной волны и/или видимым светом, и их плотность светового потока в % при длине волны возбуждения 400 нм.

Соединение	Возможный диапазон возбуждения (нм)	Плотность светового потока при возбуждении на длине волны 400 нм по сравнению с соединениями, не легированными медью/свинцом (%)	Длина волны пика материалов, легированных свинцом/медью (нм)	Длина волны пика материалов без свинца/меди (нм)
$\text{Cu}_{0,05} \text{Sr}_{0,95} \text{Al}_{1,9997} \text{Si}_{0,0003} \text{O}_4: \text{Eu}$	360 - 440	106	521,5	519
$\text{Cu}_{0,2} \text{Mg}_{0,7995} \text{Li}_{0,0005} \text{Al}_{1,9} \text{Ga}_{0,1} \text{O}_4: \text{Eu}, \text{Dy}$	360 - 440	101,2	482	480
$\text{Pb}_{0,1} \text{Sr}_{0,9} \text{Al}_2 \text{O}_4: \text{Eu}$	360 - 440	102	521	519
$\text{Cu}_{0,05} \text{BaMg}_{1,95} \text{Al}_{16} \text{O}_{27}: \text{Eu}, \text{Mn}$	360 - 400	100,5	451, 515	450, 515
$\text{Cu}_{0,12} \text{BaMg}_{1,88} \text{Al}_{16} \text{O}_{27}: \text{Eu}$	360 - 400	101	452	450
$\text{Cu}_{0,01} \text{BaMg}_{0,99} \text{Al}_{10} \text{O}_{17}: \text{Eu}$	360 - 400	102,5	451	449
$\text{Pb}_{0,1} \text{BaMg}_{0,9} \text{Al}_{9,5} \text{Ga}_{0,5} \text{O}_{17}: \text{Eu}, \text{Dy}$	360 - 400	100,8	448	450
$\text{Pb}_{0,08} \text{Sr}_{0,902} \text{Al}_2 \text{O}_4: \text{Eu}, \text{Dy}$	360 - 440	102,4	521	519
$\text{Pb}_{0,2} \text{Sr}_{0,8} \text{Al}_2 \text{O}_4: \text{Mn}$	360 - 440	100,8	658	655
$\text{Cu}_{0,06} \text{Sr}_{0,94} \text{Al}_2 \text{O}_4: \text{Eu}$	360 - 440	102,3	521	519
$\text{Cu}_{0,05} \text{Ba}_{0,94} \text{Pb}_{0,06} \text{Mg}_{0,95} \text{Al}_{10} \text{O}_{17}: \text{Eu}$	360 - 440	100,4	451	449
$\text{Pb}_{0,3} \text{Ba}_{0,7} \text{Cu}_{0,1} \text{Mg}_{1,9} \text{Al}_{16} \text{O}_{27}: \text{Eu}$	360 - 400	100,8	452	450
$\text{Pb}_{0,3} \text{Ba}_{0,7} \text{Cu}_{0,1} \text{Mg}_{1,9} \text{Al}_{16} \text{O}_{27}: \text{Eu}, \text{Mn}$	360 - 400	100,4	452, 515	450, 515

Пример 3.

Люминесцентные материалы, возбуждаемые ультрафиолетовым светом или видимым светом, содержат силикаты, легированные свинцом и/или медью в соответствии со следующей формулой:



в которой M' может представлять собой Pb, Cu и/или любую их комбинацию; M'' может представлять собой Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Mn и/или любую их комбинацию;

M''' может представлять собой Li, Na, K, Rb, Cs, Au, Ag и/или любую их комбинацию; M'''' может представлять собой Al, Ga, B и/или любую их комбинацию;

M''''' может представлять собой Ge, V, Nb, Ta, W, Mo, Ti, Zr, Hf и/или любую их комбинацию; M'''''' может представлять собой Bi, Sn, Sb, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu и/или любую их комбинацию; X может представлять собой F, Cl, Br, J и любую их комбинацию; $0 < a \leq 2$; $0 < b \leq 8$; $0 \leq c \leq 4$; $0 \leq d \leq 2$; $0 \leq e \leq 2$; $0 \leq f \leq 2$; $0 \leq g \leq 10$; $0 < h \leq 5$; $1 \leq p \leq 5$; $1 \leq x \leq 2$ и $1 \leq y \leq 5$.

В представленном ниже Примере 3 можно видеть исключительную плотность люминесценции.

Пример приготовления:

Приготовление люминесцентного материала, имеющего формулу (10)
 $\text{Cu}_{0,05}\text{Sr}_{1,7}\text{Ca}_{0,25}\text{SiO}_4 : \text{Eu} \dots (10)$

Исходные материалы: CuO, SrCO₃, CaCO₃, SiO₂, Eu₂O₃ и/или любая их комбинация.

Исходные материалы в форме чистых оксидов и/или карбонатов могут быть смешаны в стехиометрических пропорциях вместе с малым количеством флюса, например, NH₄Cl. Смесь может быть отожжена в тигле из глинозема при температуре, приблизительно 1200°C в атмосфере инертного газа (например, N₂ или благородного газа) в течение приблизительно 2 часов. Затем материал может быть перемолот. После этого материал может быть отожжен в тигле из глинозема при температуре, приблизительно 1200°C в несколько разреженной атмосфере в течение приблизительно 2 часов. Затем материал может быть перемолот, промыт, высушен и просеян. Полученный в результате люминесцентный материал может иметь максимум эмиссии на длине волны приблизительно 592 нм.

Таблица 8		
Eu ²⁺ -активированный силикат, легированный медью, по сравнению с Eu ²⁺ -активированным силикатом, не легированным медью, при длине волны возбуждения приблизительно 400 нм		
	Соединение, легированное медью	Соединение без меди
	$\text{Cu}_{0,05}\text{Sr}_{1,7}\text{Ca}_{0,25}\text{SiO}_4:\text{Eu}$	$\text{Sr}_{1,7}\text{Ca}_{0,3}\text{SiO}_4:\text{Eu}$
Плотность светового потока (%)	104	100
Длина волны (нм)	592	588

Приготовление люминесцентного материала по формуле (11):

$\text{Cu}_{0,2}\text{Ba}_2\text{Zn}_{0,2}\text{Mg}_{0,6}\text{Si}_2\text{O}_7 : \text{Eu} \dots (11)$

Исходные материалы: CuO, BaCO₃, ZnO, MgO, SiO₂, Eu₂O₃ и/или любая их комбинация.

Исходные материалы в форме очень чистых оксидов и карбонатов могут быть смешаны в стехиометрических пропорциях вместе с малыми количествами флюса, например, NH₄Cl. На первом этапе смесь может быть отожжена в тигле из глинозема при температуре приблизительно 1100°C в разреженной атмосфере в течение приблизительно 2 часов. Затем материал может быть перемолот. После этого материал может быть отожжен в тигле из глинозема при температуре приблизительно 1235°C в разреженной атмосфере в течение приблизительно 2 часов. Затем материал может быть перемолот, промыт, высушен и просеян. Полученный в результате люминесцентный материал может иметь максимум эмиссии на длине волны приблизительно 467 нм.

Таблица 9		
Eu ²⁺ -активированный силикат, легированный медью, по сравнению с Eu ²⁺ -активированным силикатом, не легированным медью, при длине волны возбуждения 400 нм.		
	Соединение, легированное медью	Соединение без меди
	$\text{Cu}_{0,2}\text{Sr}_2\text{Zn}_{0,2}\text{Mg}_{0,6}\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}$	$\text{Sr}_2\text{Zn}_2\text{Mg}_{0,3}\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}$
Плотность светового потока (%)	101,5	100
Длина волны (нм)	467	465

Приготовление люминесцентного материала по формуле (12)

$\text{Pb}_{0,1}\text{Ba}_{0,95}\text{Cr}_{0,95}\text{Si}_{0,998}\text{Ge}_{0,002}\text{O}_4 : \text{Eu} \dots (12)$

Исходные материалы: PbO, SrCO₃, BaCO₃, SiO₂, GeO₂, Eu₂O₃ и/или любая их комбинация.

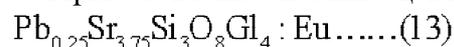
Исходные материалы в форме оксидов и/или карбонатов могут быть смешаны в

стехиометрических пропорциях вместе с малым количеством флюса, например, NH₄Cl. Смесь может быть отожжена в тигле из глинозема при температуре приблизительно 1000°C в течение приблизительно 2 часов на воздухе. После перемалывания предварительно обожженных материалов выполняют второй этап обжига при температуре 1220°C на воздухе в течение 4 часов, и после этого может следовать отжиг в разреженной атмосфере в течение 2 часов. После этого материал может быть перемолот, промыт, высушен и просеян. Полученный в результате люминесцентный материал может иметь максимум эмиссии на длине волны приблизительно 527 нм.

Таблица 10

Eu ²⁺ -активированный силикат, легированный свинцом, по сравнению с Eu ²⁺ -активированным силикатом, не легированным свинцом, при длине волны возбуждения приблизительно 400 нм.		
	Соединение, легированное свинцом	Соединение без свинца
	Pb _{0,1} Ba _{0,95} Sr _{0,95} Si _{0,998} Ge _{0,002} O ₄ :Eu	BaSrSiO ₄ :Eu
Плотность светового потока (%)	101,3	100
Длина волны (нм)	527	525

Приготовление люминесцентного материала, имеющего формулу (13)



Исходные материалы: PbO, SrCO₃, SrCl₂, SiO₂, Eu₂O₃ и любая их комбинация.

Исходные материалы в форме оксидов, хлоридов и/или карбонатов могут быть смешаны в стехиометрических пропорциях вместе с малым количеством флюса, например, NH₄Cl. Смесь может быть отожжена в тигле из глинозема на первом этапе при температуре приблизительно 1100°C в течение приблизительно 2 часов на воздухе. После перемалывания предварительно отожженных материалов может следовать второй этап отжига при температуре приблизительно 1220°C на воздухе в течение, приблизительно 4 часов и в разреженной атмосфере в течение приблизительно 1 часа. После этого материал может быть перемолот, промыт, высушен и просеян. Полученный в результате люминесцентный материал может иметь максимум эмиссии на длине волны приблизительно 492 нм.

Таблица 11

Eu ²⁺ -активированный хлоросиликат, легированный свинцом, по сравнению с Eu ²⁺ -активированным хлоросиликатом без свинца при длине волны возбуждения 400 нм.		
	Соединение, легированное свинцом	Соединение без свинца
	Pb _{0,25} Sr _{3,75} Si ₃ O ₈ Cl ₄ :Eu	Sr ₄ Si ₃ O ₈ Cl ₄ :Eu
Плотность светового потока (%)	100,6	100
Длина волны (нм)	492	490

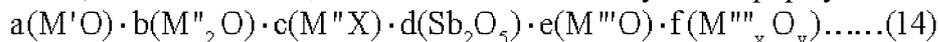
Результаты, полученные для силикатов, легированных медью и/или свинцом, показаны в таблице 12.

Таблица 12: оптические свойства некоторых силикатов, активированных редкоземельными элементами, легированными медью и/или свинцом, возбуждаемыми ультрафиолетовым светом с большой длиной волны и/или видимым светом, при плотности светового потока, выраженной в %, при длине волны возбуждения приблизительно 400 нм

Состав	Возможный диапазон возбуждения (нм)	Плотность светового потока при возбуждении на длине волны 400 нм по сравнению с соединениями, не легированными медью/свинцом (%)	Длина волны пика материалов, легированных свинцом/медью (нм)	Длина волны пика материалов без свинца/меди (нм)
$Pb_{0,1}Ba_{0,95}Sr_{0,95}Si_{0,998}Ge_{0,002}O_4: Eu$	360 - 470	101,3	527	525
$Cu_{0,02}(Ba,Sr,Ca,Zn)_{1,98}SiO_4: Eu$	360 - 500	108,2	565	560
$Cu_{0,05}Sr_{1,7}Ca_{0,25}SiO_4: Eu$	360 - 470	104	592	588
$Cu_{0,05}Li_{0,002}Sr_{1,5}Ba_{0,448}SiO_4: Gd, Eu$	360 - 470	102,5	557	555
$Cu_{0,2}Sr_2Zn_{0,2}Mg_{0,6}Si_2O_7: Eu$	360 - 450	101,5	467	465
$Cu_{0,02}Ba_{2,8}Sr_{0,2}Mg_{0,98}Si_2O_8: Eu, Mn$	360 - 420	100,8	440, 660	438, 660
$Pb_{0,25}Sr_{3,75}Si_3O_8Cl_4: Eu$	360 - 470	100,6	492	490
$Cu_{0,2}Ba_{2,2}Sr_{0,75}Pb_{0,05}Zn_{0,8}Si_2O_8: Eu$	360 - 430	100,8	448	445
$Cu_{0,2}Ba_3Mg_{0,8}Si_{1,99}Ge_{0,01}O_8: Eu$	360 - 430	101	444	440
$Cu_{0,5}Zn_{0,5}Ba_2Ge_{0,2}Si_{1,8}O_7: Eu$	360 - 420	102,5	435	433
$Cu_{0,8}Mg_{0,2}Ba_3Si_2O_8: Eu, Mn$	360 - 430	103	438, 670	435, 670
$Pb_{0,15}Ba_{1,84}Zn_{0,01}Si_{0,99}Zr_{0,01}O_4: Eu$	360 - 500	101	512	510
$Cu_{0,2}Ba_5Ca_{2,8}Si_4O_{16}: Eu$	360 - 470	101,8	495	491

Пример 4.

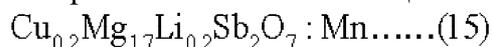
Люминесцентные материалы, предназначенные для возбуждения ультрафиолетовым светом или видимым светом, содержат антимонаты, легированные свинцом и/или медью, в соответствии со следующей формулой:



в которой M' может представлять собой Pb, Cu и/или любую их комбинацию; M'' может представлять собой Li, Na, K, Rb, Cs, Au, Ag и/или любую их комбинацию; M''' может представлять собой Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Mn и/или любую их комбинацию; M'''' может представлять собой Bi, Sn, Sc, Y, La, Pr, Sm, Eu, Tb, Dy, Gd и/или любую их комбинацию; X может представлять собой F, Cl, Br, J и/или любую их комбинацию; $0 < a \leq 2$; $0 \leq b \leq 2$; $0 \leq c \leq 4$; $0 < d \leq 8$; $0 \leq e \leq 8$; $0 \leq f \leq 2$; $1 \leq x \leq 2$ и $1 \leq y \leq 5$.

Примеры приготовления.

Приготовление люминесцентного материала по формуле (15)



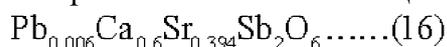
Исходные материалы: CuO, MgO, Li₂O, Sb₂O₅, MnCO₃ и/или любая их комбинация. Исходные материалы в форме оксидов могут быть смешаны в стехиометрической

пропорции вместе с малыми количествами флюса. На первом этапе смесь может быть отожжена в тигле из глинозема при температуре приблизительно 985°C на воздухе в течение приблизительно 2 часов. После предварительного отжига материал может быть снова перемолот. На втором этапе смесь может быть отожжена в тигле из глинозема при температуре приблизительно 1200°C в атмосфере, содержащей кислород, в течение приблизительно 8 часов. После этого материал может быть перемолот, промыт, высушен и просеян. Полученный в результате люминесцентный материал может иметь максимум эмиссии на длине волны приблизительно 626 нм.

Таблица 13

Сравнение антимоната, легированного медью, с антимонатом без меди при длине волны возбуждения приблизительно 400 нм		
	Соединение, легированное медью	Соединение без меди
	$Cu_{0,2}Mg_{1,7}Li_{0,2}Sb_2O_7:Mn$	$Mg_2Li_{0,2}Sb_2O_7:Mn$
Плотность светового потока (%)	101,8	100
Длина волны (нм)	652	650

Приготовление люминесцентного материала по формуле (16)



Исходные материалы: PbO, CaCO₃, SrCO₃, Sb₂O₅ и/или любая их комбинация.

Исходные материалы в форме оксидов и/или карбонатов могут быть смешаны в стехиометрических пропорциях вместе с малым количеством флюса. На первом этапе смесь может быть отожжена в тигле из глинозема при температуре приблизительно 975°C на воздухе в течение приблизительно 2 часов. После предварительного отжига материалы могут быть снова перемолоты. На втором этапе смесь может быть отожжена в тигле из глинозема при температуре приблизительно 1175°C на воздухе в течение приблизительно 4 часов и затем в атмосфере, содержащей кислород, в течение приблизительно 4 часов. После этого материал может быть перемолот, промыт, высушен и просеян. Полученный в результате люминесцентный материал может иметь максимум эмиссии на длине волны приблизительно 637 нм.

Таблица 14

Сравнение антимоната, легированного свинцом, с антимонатом без свинца при длине волны возбуждения приблизительно 400 нм		
	Соединение, легированное свинцом	Соединение без свинца
	$Pb_{0,006}Ca_{0,6}Sr_{0,394}Sb_2O_6$	$Ca_{0,6}Sr_{0,4}Sb_2O_6$
Плотность светового потока (%)	102	100
Длина волны (нм)	637	638

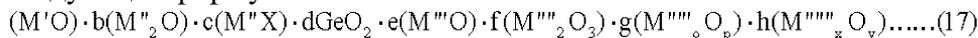
Результаты, полученные в отношении антимонатов, легированных медью и/или свинцом, показаны в таблице 15.

Таблица 15: оптические свойства некоторых антимонатов, легированных медью и/или свинцом, возбуждаемых ультрафиолетовым светом с большой длиной волны и/или видимым светом, и их плотность светового потока в % при длине волны возбуждения приблизительно 400 нм.

Состав	Возможный диапазон возбуждения (нм)	Плотность светового потока при возбуждении на длине волны 400 нм по сравнению с соединениями, не легированными медью/свинцом (%)	Длина волны пика материалов, легированных свинцом/медью (нм)	Длина волны пика материалов без свинца/меди (нм)
$Pb_{0,2}Mg_{0,002}Ca_{1,798}Sb_2O_6F_2 : Mn$	360 - 400	102	645	649
$Cu_{0,15}Ca_{1,845}Sr_{0,005}Sb_{1,998}Si_{0,002}O_7 : Mn$	360 - 400	101,5	660	658
$Cu_{0,2}Mg_{1,7}Li_{0,2}Sb_2O_7 : Mn$	360 - 400	101,8	652	650
$Cu_{0,2}Pb_{0,01}Ca_{0,79}Sb_{1,98}Nb_{0,02}O_6 : Mn$	360 - 400	98,5	658	658
$Cu_{0,01}Ca_{1,99}Sb_{1,9995}V_{0,0005}O_7 : Mn$	360 - 400	100,5	660	657
$Pb_{0,006}Ca_{0,6}Sr_{0,394}Sb_2O_6$	360 - 400	102	637	638
$Cu_{0,02}Ca_{0,9}Sr_{0,5}Ba_{0,4}Mg_{0,18}Sb_2O_7$	360 - 400	102,5	649	645
$Pb_{0,198}Mg_{0,004}Ca_{1,798}Sb_2O_6F_2$	360 - 400	101,8	628	630

Пример 5.

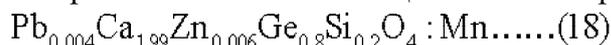
Люминесцентные материалы, предназначенные для возбуждения их ультрафиолетовым светом или видимым светом, содержат германаты и/или германаты-силикаты, легированные свинцом и/или медью, в соответствии со следующей формулой:



в которой M' может представлять собой Pb, Cu и/или любую их комбинацию; M'' может представлять собой Li, Na, K, Rb, Cs, Au, Ag и/или любую их комбинацию; M''' может представлять собой Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd и/или любую их комбинацию; M'''' может представлять собой Sc, Y, B, Al, La, Ga, V и/или любую их комбинацию; M'''''' может представлять собой Si, Ti, Zr, Mn, V, Nb, Ta, W, Mo и/или любую их комбинацию; M'''''''' может представлять собой Bi, Sn, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy и/или любую их комбинацию; X может представлять собой F, Cl, Br, J и/или любую их комбинацию; $0 < a \leq 2$; $0 \leq b \leq 2$; $0 \leq c \leq 10$; $0 < d \leq 10$; $0 \leq e \leq 14$; $0 \leq f \leq 14$; $0 \leq g \leq 10$; $0 \leq h \leq 2$; $1 \leq p \leq 5$; $1 \leq x \leq 2$ и $1 \leq y \leq 5$.

Пример приготовления.

Приготовление люминесцентного материала, имеющего формулу (18)



Исходные материалы: PbO, CaCO₃, ZnO, GeO₂, SiO₂, MnCO₃ и/или любые их комбинации.

Исходные материалы в форме оксидов и/или карбонатов могут быть смешаны в стехиометрических пропорциях вместе с малым количеством флюса, например, NH₄Cl. На первом этапе смесь может быть отождена в тигле из глинозема при температуре приблизительно 1200°C в атмосфере, содержащей кислород, в течение приблизительно 2 часов. Затем материал может быть снова перемолот. На втором этапе смесь может быть отождена в тигле из глинозема при температуре

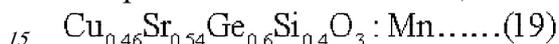
приблизительно 1200°C в атмосфере, содержащей кислород, в течение приблизительно 2 часов. После этого материал может быть перемолот, промыт, высушен и просеян. Полученный в результате люминесцентный материал может иметь максимум эмиссии на длине волны приблизительно 655 нм.

5

Таблица 16:		
Mn-активизированный германат, легированный свинцом, по сравнению с Mn-активизированным германатом без свинца, при длине волны возбуждения приблизительно 400 нм		
	Соединение, легированное медью	Соединение без меди
	$Pb_{0,004}Ca_{1,99}Zn_{0,006}Ge_{0,8}Si_{0,2}O_4: Mn$	$Ca_{1,99}Zn_{0,01}Ge_{0,8}Si_{0,2}O_4: Mn$
Плотность светового потока (%)	101,5	100
Длина волны (нм)	655	657

10

Приготовление люминесцентного материала по формуле (19)



15

Исходные материалы: CuO, SrCO₃, GeO₂, SiO₂, MnCO₃ и/или любые их комбинации.

Исходные материалы в форме оксидов и/или карбонатов могут быть смешаны в стехиометрических пропорциях вместе с небольшим количеством флюса, например, NH₄Cl. На первом этапе смесь может быть отожжена в тигле из глинозема при температуре приблизительно 1100°C в атмосфере, содержащей кислород, в течение приблизительно 2 часов. Затем материал может быть снова перемолот. На втором этапе смесь может быть отожжена в тигле из глинозема при температуре приблизительно 1180°C в атмосфере, содержащей кислород, в течение приблизительно 4 часов. После этого материал может быть перемолот, промыт, высушен и просеян. Полученный в результате люминесцентный материал может иметь максимум эмиссии на длине волны приблизительно 658 нм.

20

25

Таблица 17		
Mn-активизированный германат-силикат, легированный медью, по сравнению с Mn-активизированным германатом-силикатом без меди при длине волны возбуждения 400 нм		
	Соединение, легированное медью	Соединение без меди
	$Cu_{0,46}Sr_{0,54}Ge_{0,6}Si_{0,4}O_3: Mn$	$SrGe_{0,6}Si_{0,4}O_3: Mn$
Плотность светового потока (%)	103	100
Длина волны (нм)	658	655

30

35

40

45

50

Таблица 18: оптические свойства некоторых германатов, легированных медью и/или свинцом, возбуждаемых ультрафиолетовым светом с большой длиной волны и/или видимым светом, и их плотность светового потока в % при длине волны возбуждения 400 нм

5

10

15

20

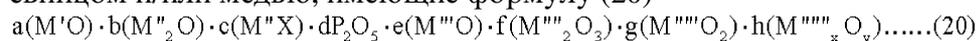
25

Состав	Возможный диапазон возбуждения (нм)	Плотность светового потока при возбуждении на длине волны 400 нм, по сравнению с соединениями, не легированными медью/свинцом (%)	Длина волны пика материалов, легированных свинцом/ медью (нм)	Длина волны пика материалов без свинца/меди (нм)
$Pb_{0,004}Ca_{1,99}Zn_{0,006}Ge_{0,8}Si_{0,2}O_4: Mn$	360 - 400	101,5	655	657
$Pb_{0,002}Sr_{0,954}Ca_{1,044}Ge_{0,93}Si_{0,07}O_4: Mn$	360 - 400	101,5	660	661
$Cu_{0,46}Sr_{0,54}Ge_{0,6}Si_{0,4}O_3: Mn$	360 - 400	103	658	655
$Cu_{0,002}Sr_{0,998}Ba_{0,99}Ca_{0,01}Si_{0,98}Ge_{0,02}O_4: Eu$	360 - 470	102	538	533
$Cu_{1,45}Mg_{26,55}Ge_{9,4}Si_{0,6}O_{48}: Mn$	360 - 400	102	660	657
$Cu_{1,2}Mg_{26,8}Ge_{8,9}Si_{1,1}O_{48}: Mn$	360 - 400	103,8	670	656
$Cu_4Mg_{20}Zn_4Ge_5Si_{2,5}O_{38}F_{10}: Mn$	360 - 400	101,5	658	655
$Pb_{0,001}Ba_{0,849}Zn_{0,05}Sr_{1,1}Ge_{0,04}Si_{0,96}O_4: Eu$	360 - 470	101,8	550	545
$Cu_{0,05}Mg_{4,95}GeO_6F_2: Mn$	360 - 400	100,5	655	653
$Cu_{0,05}Mg_{3,95}GeO_{5,5}F: Mn$	360 - 400	100,8	657	653

Пример 6.

30

Люминесцентные материалы, предназначенные для возбуждения ультрафиолетовым светом или видимым светом, содержат фосфаты, легированные свинцом и/или медью, имеющие формулу (20)



35

в которой M' может представлять собой Pb, Cu и/или любую их комбинацию; M'' может представлять собой Li, Na, K, Rb, Cs, Au, Ag и/или любую их комбинацию; M''' может представлять собой Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Mn и/или любую их комбинацию;

M'''' может представлять собой Sc, Y, B, Al, La, Ga, In и/или любую их комбинацию;

40

M'''''' может представлять собой Si, Ge, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Вт, Мо и/или любую их комбинацию; M'''''''' может представлять собой Bi, Sn, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy, Ce, Tb и/или любую их комбинацию; X может представлять собой F, Cl, Br, J и/или любую их комбинацию; $0 < a \leq 2$; $0 \leq b \leq 12$; $0 \leq c \leq 16$; $0 < d \leq 3$; $0 \leq e \leq 5$; $0 \leq f \leq 3$; $0 \leq g \leq 2$; $0 < h \leq 2$; $1 \leq x \leq 2$ и $1 \leq y \leq 5$.

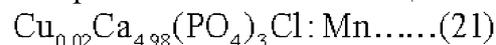
45

Люминесцентные материалы, содержащие фосфаты, легированные свинцом и/или медью, можно использовать как соединения для излучения ультрафиолетового света в светоизлучающем устройстве.

Примеры приготовления.

Приготовление люминесцентного материала, имеющего формулу (21)

50



Исходные материалы: CuO, CaCO₃, Ca₃(PO₄)₂, CaCl₂, Eu₂O₃ и/или любые их комбинации.

Исходные материалы в форме оксидов, фосфатов и/или карбонатов и хлоридов могут быть смешаны в стехиометрических пропорциях вместе с малым количеством флюса. Смесь может быть отожжена в тигле из глинозема при температуре приблизительно 1240°C в разреженной атмосфере в течение приблизительно 2 часов. После этого материал может быть перемолот, промыт, высушен и просеян. Люминесцентный материал может иметь максимум эмиссии на длине волны приблизительно 450 нм.

Таблица 19

Eu ²⁺ -активизированный хлорофосфат, легированный медью, по сравнению с Eu ²⁺ -активизированным хлорофосфатом без меди при длине волны возбуждения приблизительно 400 нм		
	Соединение, легированное медью	Соединение без меди
	Cu _{0,02} Ca _{4,98} (PO ₄) ₃ Cl:Eu	Ca ₅ (PO ₄) ₃ Cl:Eu
Плотность светового потока(%)	101,5	100
Длина волны (нм)	450	447

Таблица 20: фосфаты, легированные медью и/или свинцом, возбуждаемые ультрафиолетовым светом с большой длиной волны и/или видимым светом, и их плотность светового потока в %, при длине волны возбуждения приблизительно 400 нм

Состав	Возможный диапазон возбуждения (нм)	Плотность светового потока при возбуждении на длине волны 400 нм по сравнению с соединениями, не легированными медью/свинцом (%)	Длина волны пика материалов, легированных свинцом/ медью (нм)	Длина волны пика материалов без свинца/меди (нм)
Cu _{0,02} Sr _{4,98} (PO ₄) ₃ Cl:Eu	360 - 410	101,5	450	447
Cu _{0,2} Mg _{0,8} BaP ₂ O ₇ :Eu, Mn	360 - 400	102	638	635
Pb _{0,5} Sr _{1,5} P _{1,84} B _{0,16} O _{6,84} :Eu	360 - 400	102	425	420
Cu _{0,5} Mg _{0,5} Ba ₂ (P,Si) ₂ O ₈ :Eu	360 - 400	101	573	570
Cu _{0,5} Sr _{9,5} (P,B) ₆ O ₂₄ Cl ₂ :Eu	360 - 410	102	460	456
Cu _{0,5} Ba ₃ Sr _{6,5} P ₆ O ₂₄ (F,Cl) ₂ :Eu	360 - 410	102	443	442
Cu _{0,05} (Ca,Sr,Ba) _{4,95} P ₃ O ₁₂ Cl:Eu, Mn	360 - 410	101,5	438, 641	435, 640
Pb _{0,1} Ba _{2,9} P ₂ O ₈ :Eu	360 - 400	103	421	419

Люминесцентные материалы, легированные свинцом и/или медью, можно использовать, как преобразователь для светоизлучающих устройств, таких как ультрафиолетовые светодиоды, а также светодиоды, излучающие синий цвет, в качестве задней подсветки и пигментов красителей. Они позволяют преобразовывать длину волны возбуждения из ультрафиолетового и синего света до более длинной длины волны видимого света. При этом можно найти температуры всех цветов, а также для всех цветовых координат внутри смеси цветовых координат белого цвета. Благодаря использованию различных видов люминесцентных материалов можно получить разные цвета эмиссии в соответствии с принципом RGB (КЗС, красный, зеленый, синий).

Формула изобретения

1. Люминесцентный материал, предназначенный для возбуждения его ультрафиолетовым или видимым светом, представляющий собой алюминат, силикат,

германат или их комбинацию, содержащий свинец и/или медь, а также Eu и/или Mn, или Eu и Dy, выбранный из группы, состоящей из

- 5 $\text{Cu}_{0,02}\text{Sr}_{3,98}\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$: Eu,
 $\text{Pb}_{0,05}\text{Sr}_{3,95}\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$: Eu,
 $\text{Cu}_{0,5}\text{Sr}_{3,5}\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$: Eu,
 $\text{Cu}_{0,01}\text{Sr}_{3,99}\text{Al}_{13,995}\text{Si}_{0,005}\text{O}_{25}$: Eu,
 $\text{Cu}_{0,01}\text{Sr}_{3,395}\text{Ba}_{0,595}\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$: Eu, Dy,
 $\text{Pb}_{0,05}\text{Sr}_{3,95}\text{Al}_{13,95}\text{Ga}_{0,05}\text{O}_{25}$: Eu,
10 $\text{Cu}_{0,05}\text{Sr}_{0,95}\text{Al}_{1,9997}\text{Si}_{0,0003}\text{O}_4$: Eu,
 $\text{Cu}_{0,12}\text{BaMg}_{1,88}\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$: Eu,
 $\text{Pb}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}\text{Al}_2\text{O}_4$: Eu,
 $\text{Cu}_{0,2}\text{Mg}_{0,7995}\text{Li}_{0,0005}\text{Al}_{1,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}_4$: Eu, Dy,
15 $\text{Cu}_{0,05}\text{BaMg}_{1,95}\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$: Eu, Mn,
 $\text{Cu}_{0,01}\text{BaMg}_{0,99}\text{Al}_{10}\text{O}_{17}$: Eu,
 $\text{Pb}_{0,1}\text{BaMg}_{0,9}\text{Al}_{9,5}\text{Ga}_{0,5}\text{O}_{17}$: Eu, Dy,
 $\text{Pb}_{0,08}\text{Sr}_{0,902}\text{Al}_2\text{O}_4$: Eu, Dy,
 $\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Al}_2\text{O}_4$: Mn,
20 $\text{Cu}_{0,06}\text{Sr}_{0,94}\text{Al}_2\text{O}_4$: Eu,
 $\text{Cu}_{0,05}\text{Ba}_{0,94}\text{Pb}_{0,06}\text{Mg}_{0,95}\text{Al}_{10}\text{O}_{17}$: Eu,
 $\text{Pb}_{0,3}\text{Ba}_{0,7}\text{Cu}_{0,1}\text{Mg}_{1,9}\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$: Eu и
 $\text{Pb}_{0,3}\text{Ba}_{0,7}\text{Cu}_{0,1}\text{Mg}_{1,9}\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$: Eu, Mn.

- 25 2. Люминесцентный материал, предназначенный для возбуждения его ультрафиолетовым светом или видимым светом, представляющий собой силикат или комбинацию силиката и германата, содержащий свинец или медь, а также Mn и/или Eu, выбранный из группы, состоящей из

- 30 $\text{Cu}_{0,05}\text{Sr}_{1,7}\text{Ca}_{0,25}\text{SiO}_4$: Eu,
 $\text{Pb}_{0,1}\text{Ba}_{0,95}\text{Sr}_{0,95}\text{Si}_{0,998}\text{Ge}_{0,002}\text{O}_4$: Eu,
 $\text{Pb}_{0,25}\text{Sr}_{3,75}\text{Si}_3\text{O}_8\text{Cl}_4$: Eu,
 $\text{Cu}_{0,02}(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Zn})_{1,98}\text{SiO}_4$: Eu,
 $\text{Cu}_{0,05}\text{Li}_{0,002}\text{Sr}_{1,5}\text{Ba}_{0,448}\text{SiO}_4$: Gd, Eu,
35 $\text{Cu}_{0,2}\text{Sr}_2\text{Zn}_{0,2}\text{Mg}_{0,6}\text{Si}_2\text{O}_7$: Eu,
 $\text{Cu}_{0,02}\text{Ba}_{2,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mg}_{0,98}\text{Si}_2\text{O}_8$: Eu, Mn,
 $\text{Cu}_{0,2}\text{Ba}_{2,2}\text{Sr}_{0,75}\text{Pb}_{0,05}\text{Zn}_{0,8}\text{Si}_2\text{O}_8$: Eu,
 $\text{Cu}_{0,2}\text{Ba}_3\text{Mg}_{0,8}\text{Si}_{1,99}\text{Ge}_{0,01}\text{O}_8$: Eu,
40 $\text{Cu}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Ba}_2\text{Ge}_{0,2}\text{Si}_{1,8}\text{O}_7$: Eu,
 $\text{Cu}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Ba}_3\text{Si}_2\text{O}_8$: Eu, Mn,
 $\text{Pb}_{0,15}\text{Ba}_{1,84}\text{Zn}_{0,01}\text{Si}_{0,99}\text{Zr}_{0,01}\text{O}_4$: Eu и
 $\text{Cu}_{0,2}\text{Ba}_5\text{Ca}_{2,8}\text{Si}_4\text{O}_{16}$: Eu.

- 45 3. Люминесцентный материал, предназначенный для возбуждения его ультрафиолетовым светом или видимым светом, представляющий собой антимонат или комбинацию антимоната и германата, содержащий свинец и/или медь, а также Mn, выбранный из группы, состоящей из

- 50 $\text{Pb}_{0,2}\text{Mg}_{0,002}\text{Ca}_{1,798}\text{Sb}_2\text{O}_6\text{F}_2$: Mn,
 $\text{Cu}_{0,15}\text{Ca}_{1,845}\text{Sr}_{0,005}\text{Sb}_{1,998}\text{Si}_{0,002}\text{O}_7$: Mn,
 $\text{Cu}_{0,2}\text{Mg}_{1,7}\text{Li}_{0,2}\text{Sb}_2\text{O}_7$: Mn,
 $\text{Cu}_{0,2}\text{Pb}_{0,01}\text{Ca}_{0,79}\text{Sb}_{1,98}\text{Nb}_{0,02}\text{O}_6$: Mn и
 $\text{Cu}_{0,01}\text{Ca}_{1,99}\text{Sb}_{1,9995}\text{V}_{0,0005}\text{O}_7$: Mn.

4. Люминесцентный материал, предназначенный для возбуждения его ультрафиолетовым светом или видимым светом, представляющий собой германат или комбинацию германата и силиката, содержащий свинец или медь, а также Mn или Eu, выбранный из группы, состоящей из

- 5 $Pb_{0,004}Ca_{1,99}Zn_{0,006}Ge_{0,8}Si_{0,2}O_4:Mn$,
 $Cu_{0,46}Sr_{0,54}Ge_{0,6}Si_{0,4}O_3:Mn$,
 $Pb_{0,002}Sr_{0,954}Ca_{1,044}Ge_{0,93}Si_{0,07}O_4:Mn$,
 $Cu_{0,002}Sr_{0,998}Ba_{0,99}Ca_{0,01}Si_{0,98}Ge_{0,02}O_4:Eu$,
10 $Cu_{1,45}Mg_{26,55}Ge_{9,4}Si_{0,6}O_{48}:Mn$,
 $Cu_{1,2}Mg_{26,8}Ge_{8,9}Si_{1,1}O_{48}:Mn$,
 $Cu_4Mg_{20}Zn_4Ge_5Si_{2,5}O_{38}F_{10}:Mn$,
 $Pb_{0,001}Ba_{0,849}Zn_{0,05}Sr_{1,1}Ge_{0,04}Si_{0,96}O_4:Eu$,
15 $Cu_{0,05}Mg_{4,95}GeO_6F_2:Mn$ и
 $Cu_{0,05}Mg_{3,95}GeO_{5,5}F:Mn$.

5. Люминесцентный материал, предназначенный для возбуждения его ультрафиолетовым светом или видимым светом, представляющий собой фосфат или комбинацию фосфата и силиката, содержащий свинец или медь, а также Mn и/или Eu, выбранный из группы, состоящей из

- 20 $Cu_{0,02}Ca_{4,98}(PO_4)_3Cl:Eu$,
 $Cu_{0,02}Sr_{4,98}(PO_4)_3Cl:Eu$,
 $Cu_{0,2}Mg_{0,8}BaP_2O_7:Eu, Mn$,
25 $Pb_{0,5}Sr_{1,5}P_{1,84}B_{0,16}O_{6,84}:Eu$,
 $Cu_{0,5}Mg_{0,5}Ba_2(P, Si)_2O_8:Eu$,
 $Cu_{0,5}Cr_{9,5}(P, B)_6O_{24}C_{12}:Eu$,
 $Cu_{0,5}Ba_3Cr_{6,5}P_6O_{24}(F, O)_2:Eu$,
30 $Cu_{0,05}(Ca, Sr, Ba)_{4,95}P_3O_{12}Cl:Eu, Mn$ и
 $Pb_{0,1}Ba_{2,9}P_2O_8:Eu$.

6. Люминесцентный материал по любому из пп.1-5, в котором соединение преобразует первичный ультрафиолетовый свет с большой длиной волны в диапазоне 300-400 нм и/или излучение синего цвета в диапазоне 380-500 нм, генерируемые одним или более первичными элементами в светоизлучающем устройстве, для получения света в видимом диапазоне спектра, вплоть до индекса цветопередачи $Ra > 90$.

7. Люминесцентный материал по любому из пп.1-5, который используют в светодиоде в виде одного соединения и/или смеси.