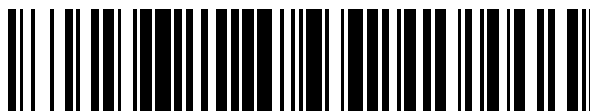


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 388 953**

51 Int. Cl.:  
**C09K 11/58** (2006.01)  
**C09K 11/66** (2006.01)  
**C09K 11/77** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **10164970 .5**  
96 Fecha de presentación: **22.12.2004**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2248871**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.11.2010**

54 Título: **Material luminiscente**

30 Prioridad:  
**10.06.2004 KR 20040042397**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**22.10.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**22.10.2012**

73 Titular/es:  
**SEOUL SEMICONDUCTOR CO., LTD (100.0%)**  
**148-29 Gasan-Dong, Geumcheon-gu**  
**Seoul 153-023, KR**

72 Inventor/es:  
**ROTH, GUNDULA;**  
**TEWS, WALTER y**  
**LEE, CHUNG HOON**

74 Agente/Representante:  
**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 388 953 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Material luminiscente

## Antecedentes de la invención

## 1. Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere generalmente a materiales fluorescentes que contienen elementos de tierras raras y más particularmente a tales materiales luminiscentes para luz ultravioleta excitante así como para luz visible excitante que contienen compuestos de cobre o compuestos dopados con cobre y plomo.

## 2. Descripción de la técnica relacionada

- 10 Los materiales activados con plomo y cobre se conocen por excitación de onda corta, por ejemplo a partir de una lámpara de mercurio de baja presión, tales como disilicato de bario activado por plomo (Keith H. Butler, The Pennsylvania State University Press, 1980, S. 175), ortosilicato activado por plomo (Keith H. Butler, The Pennsylvania State University Press, 1980, S. 181), akermanitas activadas por plomo, o Ca-metasilicato activado por  $Pb^{2+}$ .

- 15 Generalmente, las máximas de las bandas de emisión de tales fosforescentes activados se sitúan entre 290 nm y 370 nm, a 254 nm de excitación. Silicato de bario activado por plomo es un fosforescente que emite UV que actualmente se usa en lámparas de salón de sol.

- 20 El plomo tiene en el estado basal  $^1S_0$  dos electrones exteriores. La configuración de electrones del estado basal es  $d^{10}s^2$ , de tal modo que el estado excitado más bajo tiene configuración  $d^{10}sp$ . La configuración  $sp$  excitada tiene cuatro niveles,  $^3P_0$ ,  $^3P_1$ ,  $^3P_2$  y  $^1P_1$ , que pueden ser alcanzados entre 165,57 nm ( $^3P_0$ ) y 104,88 nm ( $^1P_1$ ) en el ion libre. Las transiciones entre  $^1S_0$  y el nivel excitado  $^1P_1$  están permitidas por todas las normas de selección. Mientras las transiciones entre  $^1S_0$  y  $^3P_0$  sólo se permiten con la simetría más baja, las transiciones entre  $^1S_0$  y  $^3P_1$  así como  $^3P_2$  solamente se permiten en ciertas condiciones. Sin embargo, la excitación entre 180 y 370 nm tiene la misma emisión. La excitación con longitud de onda más larga de 370 nm no es posible.

- 25 Aparte de eso, se conocen materiales luminiscentes que tienen plomo como un componente de una red cristalina huésped. Los fosforescentes de molibdato que contienen centros de  $MoO_4^{2-}$  se describen en Bernhardt, H.J., Phys. Stat. Sol. (a), 91, 643, 1985.  $PbMoO_4$  muestra a temperatura ambiente emisión roja con un máximo de emisión a 620 nm a fotoexcitación a 360 nm.

- 30 Sin embargo, tal emisión no está causada por plomo en sí mismo. En molibdatos las propiedades luminiscentes no están causadas por el ion metálico  $M^{2+}$  ( $M^{2+}MoO_4$  en el que  $M^{2+} = Ca, Sr, Cd, Zn, Ba, Pb, etc.$ ). Aquí, centros de impurezas de iones  $MoO_4^{2-}$  acoplados a vacantes iónicas de  $O^{2-}$  parecen ser la razón. No obstante, el ión  $Pb^{2+}$  influencia las propiedades de emisión preferidas debido a que estabiliza la red cristalina huésped.

- 35 Como un ejemplo familiar, tungstatos  $(Ca, Pb)WO_4$  como cristales mixtos tienen una fuerte emisión verde con alto rendimiento cuántico del 75 % (Blasse, G., Radiationless processes in luminescent materials, in Radiationless Processes, DiBartolo, B., Ed. Plenum Press, DiBartolo, B., Ed. Plenum Press, Nueva York, 1980, 287). Con arreglo a excitación de 250 nm  $PbWO_4$  muestra emisión azul y a excitación de 313 nm  $PbWO_4$  tiene una banda de emisión naranja, que puede estar causada por defectos de Schottky o por iones de impurezas (documento Phosphor Handbook, editado en virtud del Auspicio de la Sociedad de Investigación del Fósforo, CRC Press Nueva York, 1998, S 205).

- 40 Se usó cobre como activador monovalente en ortofosfatos (Wanmaker, W.L. y Bakker, C., J. Electrochem. Soc., 106, 1027, 1959) con un máximo de emisión a 490 nm. El estado basal de cobre monovalente es una cáscara de  $3d^{10}$  cargada. Ese es el nivel  $^1S_0$ . Después de excitar la configuración excitada más baja es  $3d^94s$ . Esta configuración tiene dos términos,  $^3D$  y  $^1D$ . La siguiente configuración más alta,  $3d^94p$ , da 6 términos  $^3P_0$ ,  $^3F_0$ ,  $^3D_0$ ,  $^1F_0$ ,  $^1D_0$  y  $^1P_0$ . Las transiciones entre el estado  $^1S_0$  y el  $^1D$  o  $^3D$  están prohibidas por paridad o giro, respectivamente. En los iones de cobre, las excitaciones a los niveles de campos cristalinos de términos 4p están permitidas. La emisión se conseguirá bien por un retorno directo desde el estado raro de campo cristalino al estado basal de campo cristalino o por una combinación de transiciones primero a partir del estado raro hasta un nivel de campo cristalino y después de ello una segunda transición de estos estados  $^3D$  o  $^1D$  de la configuración  $3d^94s$  hasta el estado basal.

- 45 El estado basal de cobre bivalente tiene configuración  $3d^9$ . Ese es el nivel  $^2D_{5/2}$ . En el cobre bivalente, uno de los d-electrones puede ser excitado al orbital 4s o al orbital 4p. La configuración excitante más baja es la  $3d^84s$  con dos términos del "cuarteto"  $^4F$ ,  $^4P$  y cuatro términos de doblete,  $^2F$ ,  $^2D$ ,  $^2P$  y  $^2G$  sin emisiones causadas por transiciones prohibidas. La configuración más interesante es la configuración  $3d^84p$  con cuatro términos  $^4D_0$ ,  $^4G_0$ ,  $^4F_0$  y  $^4P_0$ ; donde puede tener lugar la emisión.

- 50 Los fosforescentes de sulfuro activados con cobre o coactivados con cobre se conocen bien y se usan comercialmente para tubos de rayos catódicos. El  $ZnS : Cu, Al$  que emite verde (en el que, el cobre se usa como activador y Al se usa como co-activador) es muy importante en aplicaciones de CRT.

En fosforescentes de sulfuro de cinc los materiales luminiscentes se pueden clasificar en cinco clases, dependiendo de

la proporción relativa de la concentración de activadores y coactivadores (van Gool, W., Philips Res. Rept. Supl., 3, 1, 1961). Aquí, los centros luminiscentes se forman a partir de donantes profundos o de aceptores profundos, o por su asociación con los sitios vecinos más cercanos (documento Phosphor Handbook, editado en virtud del Auspicio de la Sociedad de Investigación de los Fosforescentes, CRC Press Nueva York, 1998, S 238).

5 Los ortofosfatos activados por cobre (Wanmaker, W.L., y Spier, H.L., JECS 109 (1962), 109), y los piro-fosfatos, alumosilicatos, silicatos y tripolifosfatos todos activados por cobre se describen en "Keith H. Butler, The Pennsylvania State University Press, 1980, S. 281". Sin embargo, tales fosforescentes solamente se pueden utilizar para una excitación UV de onda corta. Debido a sus propiedades químicas inestables y su comportamiento de temperatura, no se pueden usar en lámparas fluorescentes.

10 La influencia del plomo y los iones de cobre como componentes en la red cristalina huésped en compuestos dominados por oxígeno, activados por iones de tierras raras, tales como  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  y otros, todavía no se ha descrito. Debería esperarse que la incorporación del plomo y/o el cobre como un componente en la red cristalina huésped influya sobre las propiedades luminiscentes-ópticas preferidas con respecto a intensidad luminiscente mejorada así como al cambio deseable de máximos de emisión, puntos de color y forma de espectro de emisión y estabilización de la red  
15 cristalina.

La influencia de iones de plomo y/o iones de cobre como componentes de la red cristalina huésped debería mostrar propiedades mejoradas luminiscentes para longitud de onda más alta de 360 nm. En esta región de longitud de onda, ambos iones no muestran transferencias de radiación debidas a niveles de energía de su configuración electrónica, de modo que cualquier clase de radiación excitante no puede perderse.

20 Materiales luminiscentes dopados por plomo y cobre muestran intensidades de emisión incrementadas comparadas con materiales luminiscentes que no tienen estos componentes en la red cristalina huésped. Además, como un efecto deseable de los materiales luminiscentes dopados por plomo y cobre muestran un cambio de longitud de onda de emisión a energías más altas o más bajas. Para los compuestos que contienen plomo o cobre, estos iones no reaccionan como activadores en el sentido más amplio. Sin embargo, el uso de estos iones conduce a una influencia  
25 en la separación de campo cristalino así como en la covalencia.

Los iones de plomo que tienen un radio iónico de 119 pm pueden sustituir los iones alcalinotérreos iónicos de Ca que tienen un radio iónico de 100 pm y de Sr que tienen un radio iónico de 118 pm muy fácilmente. La electronegatividad de plomo con 1,55 es mucho más alta que aquella de Ca (1,04) y Sr (0,99). La preparación de sustancias que contienen plomo es complicada debido a la posibilidad de una oxidación de estos iones en atmósferas reductoras. Para la preparación de compuestos dopados con plomo, que necesitan reducir atmósfera, son necesarios  
30 procedimientos de preparación especial.

La influencia de plomo en el campo cristalino se muestra en un cambio generalmente de las características de emisión dependiendo de los iones sustituidos. En casos de una sustitución de Pb por Sr o Ba en aluminatos y/o silicatos activados por Eu, la máxima emisión debería cambiarse a longitud de onda más larga debido a los radios iónicos más pequeños de Pb comparados con los radios iónicos de Ba y Sr. Eso conduce a un campo cristalino más fuerte en los alrededores del ión activador.  
35

Un efecto similar muestra la sustitución de cobre por iones alcalinotérreos. Aquí, una influencia adicional es efectiva. Debido al potencial iónico más alto de cobre como un cociente de carga iónica y radio iónico comparado con los iones alcalinotérreos más grandes, los iones de cobre pueden atraer los iones de oxígeno vecinos de forma más fuerte que los iones alcalinotérreos. Así la sustitución de los iones alcalinotérreos más grandes Ca, Sr y Ba con cobre conduce a un campo de cristal más fuerte en los alrededores de los iones activadores, también. Por tanto, la forma de bandas de emisión puede influenciarse, el cambio del pico de emisión a longitud de onda más larga está conectado a una ampliación de las curvas de emisión para emisión de banda. Además, debería ser posible incrementar la intensidad de emisión por sustitución de iones de cobre y plomo. Generalmente, los cambios de los picos de emisión a longitud de onda más larga así como a longitud de onda más corta son deseables en el campo del resplandor LED. En este sentido, es necesario realizar un ajuste de precisión para conseguir una longitud de onda para puntos de color deseados así como para mejor brillo de dispositivos ópticos. Usando cationes, cobre y plomo, un ajuste fino tal debería ser posible.  
40  
45

Se sabe que algunos materiales luminiscentes y fosforescentes son inestables en agua, humedad del aire, vapor de agua o disolventes polares. Por ejemplo, aluminatos con estructura espinela o silicatos con estructura ortorrómbica así como estructuras de akermanita muestran sensibilidad más o menos alta a agua, humedad del aire, vapor de agua o disolventes polares debido a alta basicidad. Sin embargo, debido a una mayor covalencia y a una basicidad inferior, la incorporación de plomo y o de cobre en una red cristalina huésped debería mejorar este comportamiento de materiales luminiscentes contra agua, humedad del aire y disolventes polares si están sustituidos por cationes que tienen una basicidad alta.  
50  
55

### Sumario de la invención

En vista de la técnica anterior descrita anteriormente, es un objeto de la presente invención proporcionar materiales luminiscentes dopados con cobre y dopados con plomo que tienen una posibilidad muy buena para sustituir iones

alcalinotérreos por plomo y cobre con un cambio de las bandas de emisión a longitud de onda más larga o más corta respectivamente.

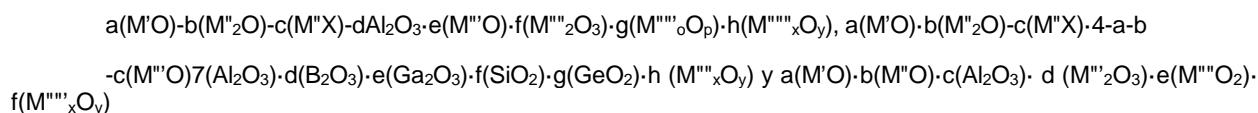
Otro objeto de la presente invención es proporcionar materiales luminiscentes que contengan cobre o cobre y plomo con propiedades luminiscentes mejoradas y también con estabilidad mejorada contra agua, humedad así como otros disolventes polares.

Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar materiales luminiscentes dopados con cobre o cobre y plomo, que dan intervalo de temperaturas de color elevado aproximadamente 2.000 K a 8.000 K o 10.000 K y la CRI hasta por encima de 90 en LED.

Para alcanzar estos y otros objetos, según se llevan a cabo y se describen ampliamente en el presente documento, los materiales luminiscentes para excitación de luz ultravioleta o excitación de luz visible comprenden compuestos químicos dopados con cobre o cobre y plomo que contienen un elemento de tierras raras u otros iones luminiscentes.

Los materiales luminiscentes pueden estar compuestos de uno o más compuestos de aluminato, silicato, antimoniato, germanato o germanato-silicato y fosfato.

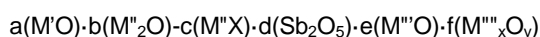
El aluminato se expresa como sigue:



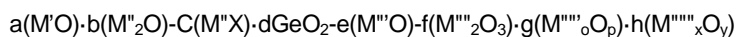
El silicato se expresa como sigue:



El antimoniato se expresa como sigue:



El germanato o germanato-silicato se expresa como sigue:



El fosfato se expresa como sigue:



Mientras tanto, los materiales luminiscentes pueden usarse como un transformador para la radiación ultravioleta de longitud de onda primaria en el intervalo de 300-400 nm y/o para la radiación azul de longitud de onda primaria en el intervalo de 380-500 nm generada a partir de uno o más elementos primarios individuales dentro de un dispositivo emisor de luz para producir luz en la región visible del espectro hasta un índice de renderización de color alto Ra > 90.

Además, los materiales luminiscentes pueden usarse en LED como un compuesto individual y/o una mezcla de una pluralidad de compuestos individuales para realizar luz blanca con una renderización de color hasta la.

### Descripción detallada de la realización preferida

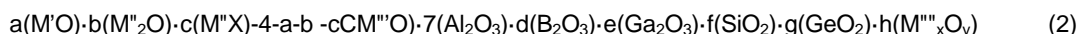
En adelante, la presente invención se describirá en detalle.

#### Ejemplo 1:

Los materiales luminiscentes para excitación de luz ultravioleta o para excitación de luz visible comprenden aluminatos dopados con cobre o cobre y plomo de acuerdo con la fórmula como sigue:



en la que M' puede ser Cu o una combinación de Cu y Pb; M'' puede ser uno o más elementos monovalentes, por ejemplo, Li, Na, K, Rb, C, N, Ag, y/o cualquier combinación de los mismos; M''' puede ser uno o más elementos divalentes, por ejemplo, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Mn, y/o cualquier combinación de los mismos; M'''' puede ser uno o más elementos trivalentes, por ejemplo, Sc, B, Ga, In, y/o cualquier combinación de los mismos; M'''''' puede ser Si, Ge, Ti, Zr, Mn, V, Nb, Ta, W, Mo, y/o cualquier combinación de los mismos; M'''''''' puede ser Bi, Sn, Sb, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, y/o cualquier combinación de los mismos; X puede ser F, Cl, Br, I, y/o cualquier combinación de los mismos;  $0 < a \leq 2$ ;  $0 \leq b \leq 2$ ;  $0 \leq c \leq 2$ ;  $0 \leq d \leq 8$ ;  $0 < e \leq 4$ ;  $0 \leq f \leq 3$ ;  $0 \leq g \leq 8$ ;  $0 < h \leq 2$ ;  $\leq o \leq 2$ ;  $1 \leq p \leq 5$ ;  $1 \leq x \leq 2$ ;  $y \leq 1 \leq y \leq 5$ .

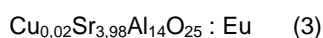


5 en la que M' puede ser Cu o una combinación de Cu y Pb; M'' puede ser uno o más elementos monovalentes, por ejemplo, Li, Na, K, Rb, Cs, N, Ag, y/o cualquier combinación de los mismos; M''' puede ser uno o más elementos divalentes, por ejemplo, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Mn, y/o cualquier combinación de los mismos; M'''' puede ser Bi, Sn, Sb, Sc, Y, La, In, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu y cualquier combinación de los mismos; X puede ser F, Cl, Br, I, y cualquier combinación de los mismos;  $0 < a < 4$ ;  $0 \leq b \leq 2$ ;  $0 \leq c \leq 2$ ;  $0 < 4 \cdot a \cdot b \cdot c < 4$ ;  $0 \leq d \leq 1$ ;  $0 \leq e \leq 1$ ;  $0 \leq f \leq 1$ ;  $0 \leq g \leq 1$ ;  $0 < h \leq 2$ ;  $1 \leq x \leq 2$ ; y  $1 \leq y \leq 5$ .

10 La preparación de los materiales luminiscentes dopados con cobre así como de los materiales luminiscentes dopados con plomo puede ser una reacción básica en el estado sólido. Se pueden usar materiales de partida sin impureza alguna, por ejemplo hierro. Cualquier material de partida que pueda transferirse en óxidos por medio de un procedimiento de calentamiento puede usarse formando fosforescentes dominados por oxígeno.

**Ejemplos de preparación:**

Preparación del material luminiscente que tiene la fórmula (3)



15 Materiales de partida: CuO, SrCO<sub>3</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y/o cualquier combinación de los mismos.

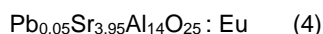
20 Los materiales de partida en la forma de óxidos, hidróxidos, y/o carbonatos pueden mezclarse en proporciones estequiométricas conjuntamente con pequeñas cantidades de flujo, por ejemplo, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. La mezcla puede cocerse en un crisol de alúmina en una primera etapa a aproximadamente 1.200 °C durante aproximadamente una hora. Después de moler los materiales pre-cocidos puede seguirse una segunda etapa de cocción a aproximadamente 1.450 °C en una atmósfera reducida durante aproximadamente 4 horas. Después de eso el material puede molerse, lavarse, secarse y tamizarse. El material luminiscente resultante puede tener un máximo de emisión de aproximadamente 494 nm.

Tabla 1: aluminato activado por Eu<sup>2+</sup> dopado con cobre comparado con aluminato activado por Eu<sup>2+</sup> sin cobre a aproximadamente longitud de onda de excitación de 400 nm

	Compuesto dopado con cobre	Compuesto sin cobre
	$Cu_{0,02}Sr_{3,98}Al_{14}O_{25} : Eu$	$Sr_4Al_{14}O_{25} : Eu$
Densidad luminosa (%)	103,1	100
Longitud de onda (nm)	494	493

25

Preparación del material luminiscente que tiene fórmula (4) (ejemplo de referencia)



Materiales de partida: PbO, SrCO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y/o cualquier combinación de los mismos.

30 Los materiales de partida en forma de óxidos muy puros, carbonatos, u otros componentes que pueden descomponerse térmicamente en óxidos, pueden mezclarse en proporción estequiométrica junto con pequeñas cantidades de flujo, por ejemplo, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. La mezcla puede cocerse en un crisol de alúmina en una primera etapa a aproximadamente 1.200 °C durante aproximadamente una hora en el aire. Después de moler los materiales pre-cocidos puede seguirse una segunda etapa de cocción a aproximadamente 1.450 °C en el aire durante aproximadamente 2 horas y en una atmósfera reducida durante aproximadamente 2 horas. Después el material puede molerse, lavarse, secarse y tamizarse. El material luminiscente resultante puede tener un máximo de emisión desde aproximadamente 494,5 nm.

35

Tabla 2: aluminato activado por  $\text{Eu}^{2+}$  dopado con plomo comparado con aluminato activado por  $\text{Eu}^{2+}$  sin plomo a aproximadamente longitud de onda de excitación de 400 nm

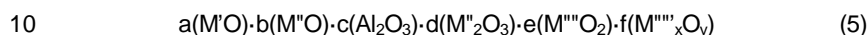
	Compuesto dopado con plomo	Compuesto sin plomo
	$\text{Pb}_{0,05}\text{Sr}_{3,95}\text{Al}_{14}\text{O}_{25} : \text{Eu}$	$\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25} : \text{Eu}$
Densidad luminosa (%)	101,4	100
Longitud de onda (nm)	494,5	493

5 Tabla 3: propiedades ópticas de algunos aluminatos dopados con cobre y/o con plomo excitables por luz ultravioleta y/o visible de onda larga y su densidad luminosa en % a longitud de onda de excitación de 400 nm

Composición	Intervalo de excitación posible (nm)	Densidad luminosa a excitación de 400 nm comparada con compuestos no dopados con cobre/plomo (%)	Longitud de onda pico de materiales dopados con cobre/plomo (nm)	Longitud de onda pico de materiales sin plomo/cobre (nm)
$\text{Cu}_{0,5}\text{Sr}_{3,5}\text{Al}_{14}\text{O}_{25} : \text{Eu}$	360 - 430	101,2	495	493
$\text{Cu}_{0,02}\text{Sr}_{3,98}\text{Al}_{14}\text{O}_{25} : \text{Eu}$	360 - 430	103,1	494	493
$\text{Pb}_{0,05}\text{Sr}_{3,95}\text{Al}_{14}\text{O}_{25} : \text{Eu}$	360 - 430	101,4	494,5	493
$\text{Cu}_{0,01}\text{Sr}_{3,99}\text{Al}_{13,995}\text{Si}_{0,005}\text{O}_{25} : \text{Eu}$	360 - 430	103	494	492
$\text{Cu}_{0,01}\text{Sr}_{3,395}\text{Ba}_{0,595}\text{Al}_{14}\text{O}_{25} : \text{Eu}, \text{Dy}$	360 - 430	100,8	494	493
$\text{Pb}_{0,05}\text{Sr}_{3,95}\text{Al}_{13,95}\text{Ga}_{0,05}\text{O}_{25} : \text{Eu}$	360 - 430	101,5	494	494

**Ejemplo 2:**

Los materiales luminiscentes para excitación de luz ultravioleta o para excitación de luz visible comprenden aluminatos dopados con cobre o cobre y plomo de acuerdo con la fórmula como sigue:



15 en la que  $\text{M}'$  puede ser Cu o una combinación de Cu y Pb;  $\text{M}''$  puede ser Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Mn, y/o cualquier combinación de los mismos;  $\text{M}'''$  puede ser B, Ga, In, y/o cualquier combinación de los mismos;  $\text{M}''''$  puede ser Si, Ge, Ti, Zr, Hf, y/o cualquier combinación de los mismos;  $\text{M}'''''$  puede ser Bi, Sn, Sb, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, y/o cualquier combinación de los mismos;  $0 < a \leq 1$ ;  $0 < b \leq 2$ ;  $0 < c \leq 8$ ;  $0 \leq d \leq 1$ ;  $0 < f \leq 2$ ;  $1 \leq x \leq 2$ ; y  $1 \leq y \leq 5$ .

El pico luminoso y la densidad de ejemplo 2 se describen en la Tabla 7, que se mostrará a continuación.

**Ejemplo de preparación:**

Preparación del material luminiscente que tiene la fórmula (6)



20 Materiales de partida:  $\text{CuO}$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , y/o cualquier combinación de los mismos.

25 Los materiales de partida en la forma de, por ejemplo, óxidos puros y/o como carbonatos pueden mezclarse en proporciones estequiométricas con pequeñas cantidades de flujo, por ejemplo,  $\text{AlF}_3$ . La mezcla puede cocerse en un crisol de alúmina a aproximadamente 1.250 °C en una atmósfera reducida durante aproximadamente 3 horas. Después de eso el material puede molerse, lavarse, secarse y tamizarse. El material luminiscente resultante puede tener un máximo de emisión de aproximadamente 521,5 nm.

Tabla 4: aluminato activado por  $\text{Eu}^{2+}$  dopado con cobre comparado con aluminato activado por  $\text{Eu}^{2+}$  sin cobre a aproximadamente longitud de onda de excitación de 400 nm

	Compuesto dopado con cobre	Compuesto sin cobre
	$\text{Cu}_{0,05}\text{Sr}_{0,95}\text{Al}_{1,9997}\text{Si}_{0,0003}\text{O}_4 : \text{Eu}$	$\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$
Densidad luminosa (%)	106	100
Longitud de onda (nm)	521,5	519

Preparación del material luminiscente que tiene la fórmula (7)



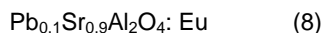
Materiales de partida:  $\text{CuO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , y/o cualquier combinación de los mismos.

10 Los materiales de partida en la forma de, por ejemplo, óxidos puros, hidróxidos, y/o carbonatos puede mezclarse en proporciones estequiométricas conjuntamente con pequeñas cantidades de flujo, por ejemplo,  $\text{AlF}_3$ . La mezcla puede cocerse en un crisol de alúmina a aproximadamente  $1.420\text{ }^\circ\text{C}$  en una atmósfera reducida durante aproximadamente 2 horas. Después de eso el material puede molerse, lavarse, secarse y tamizarse. El material luminiscente resultante puede tener un máximo de emisión de aproximadamente 452 nm.

Tabla 5: aluminato activado por  $\text{Eu}^{2+}$  dopado con cobre comparado con aluminato activado por  $\text{Eu}^{2+}$  no dopado con cobre a longitud de onda de excitación de 400 nm

	Compuesto dopado con cobre	Comparación sin cobre
	$\text{Cu}_{0,12}\text{BaMg}_{1,88}\text{Al}_{16}\text{O}_{27} : \text{Eu}$	$\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27} : \text{Eu}$
Densidad luminosa (%)	101	100
Longitud de onda (nm)	452	450

15 Preparación del material luminiscente que tiene fórmula (8) (ejemplo de referencia)



Materiales de partida:  $\text{PbO}$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , y/o cualquier combinación de los mismos.

20 Los materiales de partida en la forma de, por ejemplo, óxidos puros, hidróxidos, y/o carbonatos pueden mezclarse en proporciones estequiométricas conjuntamente con pequeñas cantidades de flujo, por ejemplo,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . La mezcla puede cocerse en un crisol de alúmina en una primera etapa a aproximadamente  $1.000\text{ }^\circ\text{C}$  durante aproximadamente 2 horas en el aire. Después de moler los materiales pre-cocidos puede seguirse una segunda etapa de cocción a aproximadamente  $1.420\text{ }^\circ\text{C}$  en el aire durante aproximadamente 1 hora y en una atmósfera reducida durante aproximadamente 2 horas. Después de eso el material puede molerse, lavarse, secarse y tamizarse. El material luminiscente resultante puede tener un máximo de emisión de aproximadamente 521 nm.

25 Tabla 6: aluminato activado por  $\text{Eu}^{2+}$  dopado con plomo comparado con aluminato activado por  $\text{Eu}^{2+}$  sin plomo a aproximadamente longitud de onda de excitación de 400 nm

	Compuesto dopado con plomo	Compuesto sin plomo
	$\text{Pb}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}\text{Al}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$	$\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$
Densidad luminosa (%)	102	100
Longitud de onda (nm)	521	519

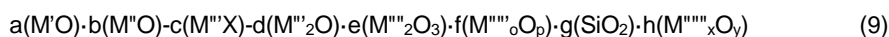
Los resultados obtenidos en relación con aluminatos dopados con cobre y/o con plomo se muestran en la tabla 7.

Tabla 7: propiedades ópticas de algunos aluminatos dopados con cobre y/o con plomo excitables por luz ultravioleta y/o visible de onda larga y su densidad luminosa en % a longitud de onda de excitación de 400 nm

Composición	Intervalo de excitación posible (nm)	Densidad luminosa a excitación de 400 nm comparada con compuestos no dopados con cobre/plomo (%)	Longitud de onda pico de materiales dopados con plomo/cobre (nm)	Longitud de onda pico de materiales sin plomo/cobre (nm)
$\text{Cu}_{0,05}\text{Sr}_{0,95}\text{Al}_{1,9997}\text{Si}_{0,0003}\text{O}_4$ : Eu	360 - 440	106	521,5	519
$\text{Cu}_{0,2}\text{Mg}_{0,7995}\text{Li}_{0,0005}\text{Al}_{1,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}_{1,4}$ : Eu, Dy	360 - 440	101,2	482	480
$\text{Pb}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}\text{Al}_2\text{O}_4$ : Eu	360 - 440	102	521	519
$\text{Cu}_{0,05}\text{BaMg}_{1,95}\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$ : Eu, Mn	360 - 400	100,5	451, 515	450, 515
$\text{Cu}_{0,12}\text{BaMg}_{1,88}\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$ : Eu	360 - 400	101	452	450
$\text{Cu}_{0,01}\text{BaMg}_{0,99}\text{Al}_{10}\text{O}_{17}$ : Eu	360 - 400	102,5	451	449
$\text{Pb}_{0,1}\text{BaMg}_{0,9}\text{Al}_{9,5}\text{Ga}_{0,5}\text{O}_{17}$ : Eu, Dy	360 - 440	100,8	448	450
$\text{Pb}_{0,08}\text{Sr}_{0,902}\text{Al}_2\text{O}_4$ : Eu, Dy	360 - 440	102,4	521	519
$\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Al}_2\text{O}_4$ : Mn	360 - 440	100,8	658	655
$\text{Cu}_{0,06}\text{Sr}_{0,94}\text{Al}_2\text{O}_4$ : Eu	360 - 440	102,3	521	519
$\text{Cu}_{0,05}\text{Ba}_{0,94}\text{Pb}_{0,06}\text{Mg}_{0,95}\text{Al}_{10}\text{O}_{17}$ : Eu	360 - 440	100,4	451	449
$\text{Pb}_{0,3}\text{Ba}_{0,7}\text{Cu}_{0,1}\text{Mg}_{1,9}\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$ : Eu	360 - 400	100,8	452	450
$\text{Pb}_{0,3}\text{Ba}_{0,7}\text{Cu}_{0,1}\text{Mg}_{1,9}\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$ : Eu, Mn	360 - 400	100,4	452, 515	450, 515

**Ejemplo 3:**

- 5 Los materiales luminiscentes para excitación de luz ultravioleta o para excitación de luz visible comprenden silicatos dopados con cobre o cobre y plomo de acuerdo con la fórmula como sigue:



- 10 en la que M' puede ser Cu o una combinación de Cu y Pb; M'' puede ser Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Mn, y/o cualquier combinación de los mismos; M''' puede ser Li, Na, K, Rb, C, N, Ag, y/o cualquier combinación de los mismos; M'''' puede ser Al, Ga, In, y/o cualquier combinación de los mismos; M''''' puede ser Ge, V, Nb, Ta, W, Mo, Ti, Zr, Hf, y/o cualquier combinación de los mismos; M'''''' puede ser Bi, Sn, Sb, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, y/o cualquier combinación de los mismos; X puede ser F, Cl, Br, I y cualquier combinación de los mismos;  $0 < a \leq 2$ ;  $0 < b \leq 8$ ;  $0 \leq c \leq 4$ ;  $0 \leq d \leq 2$ ;  $0 \leq e \leq 2$ ;  $0 \leq f \leq 2$ ;  $0 \leq g \leq 10$ ;  $0 < h \leq 5$ ;  $1 \leq o \leq 2$ ;  $1 \leq p \leq 5$ ;  $1 \leq x \leq 2$ ; y  $1 \leq y \leq 5$ .

- 15 La densidad luminosa superior de ejemplo 3 se puede ver a continuación.

**Ejemplo de preparación:**

Preparación del material luminiscente que tiene la fórmula (10)



Materiales de partida:  $\text{CuO}$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , y/o cualquier combinación de los mismos.

- 20 Los materiales de partida en la forma de óxidos puros y/o carbonatos pueden mezclarse en proporciones estequiométricas conjuntamente con pequeñas cantidades de flujo, por ejemplo,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . La mezcla puede cocerse en un crisol de alúmina a aproximadamente 1.200 °C en una atmósfera de gas inerte (por ejemplo,  $\text{N}_2$  o gas noble) durante aproximadamente 2 horas. Después el material puede molerse. Después de eso, el material puede cocerse en un crisol de alúmina a aproximadamente 1.200 °C en una atmósfera ligeramente reducida durante aproximadamente 2



horas. Después el material puede molerse, lavarse, secarse y tamizarse. El material luminiscente resultante puede tener un máximo de emisión a aproximadamente 592 nm.

Tabla 8: silicato activado por  $\text{Eu}^{2+}$  dopado con cobre comparado con silicato activado por  $\text{Eu}^{2+}$  sin cobre a aproximadamente longitud de onda de excitación de 400 nm

	Compuesto dopado con cobre	Compuesto sin cobre
	$\text{Cu}_{0,05}\text{Sr}_{1,7}\text{Ca}_{0,25}\text{SiO}_4 : \text{Eu}$	$\text{Sr}_{1,7}\text{Ca}_{0,3}\text{SiO}_4 : \text{Eu}$
Densidad luminosa (%)	104	100
Longitud de onda (nm)	592	588

5

Preparación del material luminiscente que tiene la fórmula (11):



Materiales de partida:  $\text{CuO}$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , y/o cualquier combinación de los mismos.

Los materiales de partida en la forma de óxidos y carbonatos muy puros pueden mezclarse en proporciones estequiométricas conjuntamente con pequeñas cantidades de flujo, por ejemplo,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . En una primera etapa la mezcla puede cocerse en un crisol de alúmina a aproximadamente  $1.100^\circ\text{C}$  en una atmósfera reducida durante aproximadamente 2 horas. Después el material puede molerse. Después de eso el material puede cocerse en un crisol de alúmina a aproximadamente  $1.235^\circ\text{C}$  en una atmósfera reducida durante aproximadamente 2 horas. Después de eso el material puede molerse, lavarse, secarse y tamizarse. El material luminiscente resultante puede tener un máximo de emisión a aproximadamente 467 nm.

15

Tabla 9: silicato activado por  $\text{Eu}^{2+}$  dopado con cobre comparado con silicato activado por  $\text{Eu}^{2+}$  sin cobre a longitud de onda de excitación de 400 nm

	Compuesto dopado con cobre	Compuesto sin cobre
	$\text{Cu}_{0,2}\text{Sr}_2\text{Zn}_{0,2}\text{Mg}_{0,6}\text{Si}_2\text{O}_7 : \text{Eu}$	$\text{Sr}_2\text{Zn}_2\text{Mg}_{0,6}\text{Si}_2\text{O}_7 : \text{Eu}$
Densidad luminosa (%)	101,5	100
Longitud de onda (nm)	467	465

Preparación del material luminiscente que tiene fórmula (12) (ejemplo de referencia)



Materiales de partida:  $\text{PbO}$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , y/o cualquier combinación de los mismos.

Los materiales de partida en la forma de óxidos y/o carbonatos pueden mezclarse en proporciones estequiométricas junto con pequeñas cantidades de flujo, por ejemplo,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . La mezcla puede cocerse en un crisol de alúmina a aproximadamente  $1.000^\circ\text{C}$  durante aproximadamente 2 horas en el aire. Después de moler los materiales pre-cocidos puede seguirse una segunda etapa de cocción a  $1.220^\circ\text{C}$  en el aire durante 4 horas y en atmósfera reductora durante 2 horas. Después de eso el material puede molerse, lavarse, secarse y tamizarse. El material luminiscente resultante puede tener un máximo de emisión a aproximadamente 527 nm.

25

Tabla 10: silicato activado por  $\text{Eu}^{2+}$  dopado con plomo comparado con silicato activado por  $\text{Eu}^{2+}$  sin plomo a aproximadamente longitud de onda de excitación de 400 nm

	Compuesto dopado con plomo	Compuesto sin plomo
	$\text{Pb}_{0,1}\text{Ba}_{0,95}\text{Sr}_{0,95}\text{Si}_{0,998}\text{Ge}_{0,002}\text{O}_4 : \text{Eu}$	$\text{BaSrSiO}_4 : \text{Eu}$
Densidad luminosa (%)	101,3	100
Longitud de onda (nm)	527	525

30

Preparación del material luminiscente que tiene fórmula (13) (ejemplo de referencia)



Materiales de partida: PbO, SrCO<sub>3</sub>, SrCl<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y cualquier combinación de los mismos.

Los materiales de partida en la forma de óxidos, cloruros, y/o carbonatos pueden mezclarse en proporciones estequiométricas conjuntamente con pequeñas cantidades de flujo, por ejemplo, NH<sub>4</sub>Cl. La mezcla puede cocerse en un crisol de alúmina en una primera etapa a aproximadamente 1.100 °C durante aproximadamente 2 horas en el aire. Después de moler los materiales pre-cocidos puede seguirse una segunda etapa de cocción a aproximadamente 1.220 °C en el aire durante aproximadamente 4 horas y en una atmósfera reducida durante aproximadamente 1 hora. Después de eso el material puede molerse, lavarse, secarse y tamizarse. El material luminiscente resultante puede tener un máximo de emisión a aproximadamente 492 nm.

5

Tabla 11: clorosilicato activado por Eu<sup>2+</sup> dopado con plomo comparado con clorosilicato activado por Eu<sup>2+</sup> sin plomo a longitud de onda de excitación de 400 nm

10

	Compuesto dopado con plomo	Compuesto sin plomo
	Pb <sub>0,25</sub> Sr <sub>3,75</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub> Cl <sub>4</sub> : Eu	Sr <sub>4</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub> Cl <sub>4</sub> : Eu
Densidad luminosa (%)	100,6	100
Longitud de onda (nm)	492	490

Los resultados obtenidos con respecto a silicatos dopados con cobre y/o plomo se muestran en la tabla 12.

Tabla 12: propiedades ópticas de algunos silicatos activados por tierras raras dopados con cobre y/o con plomo excitables por luz ultravioleta y/o visible de onda larga y su densidad luminosa en % a longitud de onda de excitación de aproximadamente 400 nm

15

Composición	Intervalo de excitación posible (nm)	Densidad luminosa a excitación de 400 nm comparada con compuestos no dopados con cobre/plomo (%)	Longitud de onda pico de materiales dopados por plomo/cobre (nm)	Longitud de onda pico de materiales sin plomo/cobre (nm)
Pb <sub>0,1</sub> Ba <sub>0,95</sub> Sr <sub>0,95</sub> Si <sub>0,998</sub> Ge <sub>0,002</sub> O <sub>4</sub> : Eu	360 - 470	101,3	527	525
Cu <sub>0,02</sub> (Ba, Sr, Ca, Zn) <sub>1,98</sub> SiO <sub>4</sub> : Eu	360 - 500	108,2	565	560
Cu <sub>0,05</sub> Sr <sub>1,7</sub> Ca <sub>0,25</sub> SiO <sub>4</sub> : Eu	360 - 470	104	592	588
Cu <sub>0,05</sub> Li <sub>0,002</sub> Sr <sub>1,5</sub> Ba <sub>0,448</sub> SiO <sub>4</sub> : Gd, Eu	360 - 470	102,5	557	555
Cu <sub>0,2</sub> Sr <sub>2</sub> Zn <sub>0,2</sub> Mg <sub>0,6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : Eu	360 - 450	101,5	467	465
Cu <sub>0,02</sub> Ba <sub>2,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> Mg <sub>0,98</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> : Eu, Mn	360 - 420	100,8	440, 660	438, 660
Pb <sub>0,25</sub> Sr <sub>3,75</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub> Cl <sub>4</sub> : Eu	360 - 470	100,6	492	490
Cu <sub>0,2</sub> Ba <sub>2,2</sub> Sr <sub>0,73</sub> Pb <sub>0,05</sub> Zn <sub>0,8</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> : Eu	360 - 430	100,8	448	445
Cu <sub>0,2</sub> Ba <sub>5</sub> Mg <sub>0,8</sub> Si <sub>1,99</sub> Ge <sub>0,01</sub> O <sub>8</sub> : Eu	360 - 430	101	444	440
Cu <sub>0,5</sub> Zn <sub>0,5</sub> Ba <sub>2</sub> Ge <sub>0,2</sub> Si <sub>1,8</sub> O <sub>7</sub> : Eu	360 - 420	102,5	435	433
Cu <sub>0,8</sub> Mg <sub>0,2</sub> Ba <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> : Eu, Mn	360 - 430	103	438, 670	435, 670
Pb <sub>0,15</sub> Ba <sub>1,84</sub> Zn <sub>0,01</sub> Si <sub>0,99</sub> Zr <sub>0,01</sub> O <sub>4</sub> : Eu	360 - 500	101	512	510
Cu <sub>0,2</sub> Ba <sub>5</sub> Ca <sub>2,8</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>16</sub> : Eu	360 - 470	101,8	495	491

#### Ejemplo 4:

Los materiales luminiscentes para excitación de luz ultravioleta o para excitación de luz visible comprenden

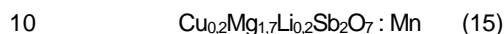
antimoniato dopado con cobre o cobre y plomo de acuerdo con la fórmula como sigue:



5 en la que M' puede ser Cu o una combinación de Cu y Pb; M'' puede ser Li, Na, K, Rb, C, N, Ag, y/o cualquier combinación de los mismos; M''' puede ser Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Mn, y/o cualquier combinación de los mismos; M'''' puede ser Bi, Sn, Sc, Y, La, Pr, Sm, Eu, Tb, Dy, Gd, y/o cualquier combinación de los mismos; X puede ser F, Cl, Br, I, y/o cualquier combinación de los mismos;  $0 < a \leq 2$ ;  $0 \leq b \leq 2$ ;  $0 \leq c \leq 4$ ;  $0 < d \leq 8$ ;  $0 < e \leq 8$ ;  $0 \leq f \leq 2$ ;  $1 \leq x \leq 2$ ; y  $1 \leq y \leq 5$ .

**Ejemplos de preparación:**

Preparación del material luminiscente que tiene la fórmula (15)



Materiales de partida: CuO, MgO, Li<sub>2</sub>O, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MnCO<sub>3</sub>, y/o cualquier combinación de los mismos.

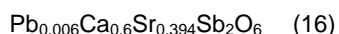
15 Los materiales de partida en forma de óxidos pueden mezclarse en proporción estequiométrica junto con pequeñas cantidades de flujo. En una primera etapa la mezcla puede cocerse en un crisol de alúmina a aproximadamente 985 °C en el aire durante aproximadamente 2 horas. Después de pre-cocción el material puede molerse de nuevo. En una segunda etapa la mezcla puede cocerse en un crisol de alúmina a aproximadamente 1.200 °C en una atmósfera que contiene oxígeno durante aproximadamente 8 horas. Después de eso el material puede molerse, lavarse, secarse y tamizarse. El material luminiscente resultante puede tener un máximo de emisión a aproximadamente 626 nm.

Tabla 13: antimoniato dopado con cobre comparado con antimoniato sin cobre a aproximadamente longitud de onda de excitación de 400 nm

	Compuesto dopado con cobre	Comparación sin cobre
	$Cu_{0,2}Mg_{1,7}Li_{0,2}Sb_2O_7 : Mn$	$Mg_2Li_{0,2}Sb_2O_7 : Mn$
Densidad luminosa (%)	$Cu_{0,2}Mg_{1,7}Li_{0,2}Sb_2O_7 : 101,8$	$Mg_2Li_{0,2}Sb_2O_7 : 100$
Longitud de onda (nm)	652	650

20

Preparación del material luminiscente que tiene la fórmula (16) (ejemplo de referencia)



Materiales de partida: PbO, CaCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, y/o cualquier combinación de los mismos.

25 Los materiales de partida en la forma de óxidos y/o carbonatos pueden mezclarse en proporciones estequiométricas junto con pequeñas cantidades de flujo. En una primera etapa la mezcla puede cocerse en un crisol de alúmina a aproximadamente 975 °C en el aire durante aproximadamente 2 horas. Después de pre-cocción el material puede molerse de nuevo. En una segunda etapa la mezcla puede cocerse en un crisol de alúmina a aproximadamente 1,175 °C en el aire durante aproximadamente 4 horas y después en una atmósfera que contiene oxígeno durante aproximadamente 4 horas. Después de eso el material puede molerse, lavarse, secarse y tamizarse. El material luminiscente resultante puede tener un máximo de emisión a aproximadamente 637 nm.

30

Tabla 14: antimoniato dopado con plomo comparado con antimoniato sin plomo a longitud de onda de excitación de 400 nm

	Compuesto dopado con plomo	Compuesto sin plomo
	$Pb_{0,006}Ca_{0,6}Sr_{0,394}Sb_2O_6$	$Ca_{0,6}Sr_{0,4}Sb_2O_6$
Densidad luminosa (%)	102	100
Longitud de onda (nm)	637	638

Los resultados obtenidos con respecto a antimoniatos dopados con cobre y/o con plomo se muestran en la tabla 15.

35

Tabla 15: propiedades ópticas de algunos antimoniatos dopados con cobre y/o con plomo excitables por luz ultravioleta y/o visible de onda larga y su densidad luminosa en % a longitud de onda de excitación de aproximadamente 400 nm.

Composición	Intervalo de excitación posible (nm)	Densidad luminosa a excitación de 400 nm comparada con compuestos no dopados con cobre/plomo (%)	Longitud de onda pico de materiales dopados por plomo/cobre (nm)	Longitud de onda pico de materiales sin plomo/cobre (nm)
$Pb_{0,2}Mg_{0,002}Ca_{1,798}Sb_2O_6F_2 : Mn$	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

**Ejemplo 5:**

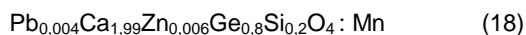
- 5 Los materiales luminiscentes para excitación de luz ultravioleta o para excitación de luz visible comprenden germanatos y/o germanato-silicatos dopados con cobre o cobre y plomo de acuerdo con la fórmula como sigue:



- 10 en la que M' puede ser Cu o una combinación de Cu y Pb; M'' puede ser Li, Na, K, Rb, C, N, Ag, y/o cualquier combinación de los mismos; M''' puede ser Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, y/o cualquier combinación de los mismos; M'''' puede ser Sc, Y, B, Al, La, Ga, In, y/o cualquier combinación de los mismos; M'''''' puede ser Si, Ti, Zr, Mn, V, Nb, Ta, W, Mo, y/o cualquier combinación de los mismos; M'''''''' puede ser Bi, Sn, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy, y/o cualquier combinación de los mismos; X puede ser F, Cl, Br, I, y/o cualquier combinación de los mismos;  $0 < a \leq 2$ ;  $0 \leq b \leq 2$ ;  $0 \leq c \leq 10$ ;  $0 < d \leq 10$ ;  $0 < e \leq 14$ ;  $0 \leq f \leq 14$ ;  $0 \leq g \leq 10$ ;  $0 \leq h \leq 2$ ;  $1 \leq o \leq 2$ ;  $1 \leq p \leq 5$ ;  $1 \leq x \leq 2$ ;  $y \leq 5$ .

**Ejemplo de preparación:**

- 15 Preparación del material luminiscente que tiene fórmula (18) (ejemplo de referencia)



Materiales de partida: PbO, CaCO<sub>3</sub>, ZnO, GeO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, MnCO<sub>3</sub>, y/o cualquier combinación de los mismos.

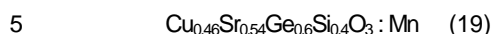
- 20 Los materiales de partida en la forma de óxidos y/o carbonatos pueden mezclarse en proporciones estequiométricas conjuntamente con pequeñas cantidades de flujo, por ejemplo, NH<sub>4</sub>Cl. En una primera etapa la mezcla puede cocerse en un crisol de alúmina a aproximadamente 1.200 °C en una atmósfera que contiene oxígeno durante aproximadamente 2 horas. Después, el material puede molerse de nuevo. En una segunda etapa la mezcla puede cocerse en un crisol de alúmina a aproximadamente 1.200 °C en una atmósfera que contiene oxígeno durante aproximadamente 2 horas. Después de eso el material puede molerse, lavarse, secarse y tamizarse. El material luminiscente resultante puede tener un máximo de emisión a aproximadamente 655 nm.

25

Tabla 16: germanato activado por Mn dopado con plomo comparado con germanato activado por Mn sin plomo a longitud de onda de excitación de aproximadamente 400 nm

	Compuesto dopado con cobre	Comparación sin cobre
	$Pb_{0,004}Ca_{1,99}Zn_{0,006}Ge_{0,8}Si_{0,2}O_4 : Mn$	$Ca_{1,99}Zn_{0,01}Ge_{0,8}Si_{0,2}O_4 : Mn$
Densidad luminosa (%)	101,5	100
	$Pb_{0,004}Ca_{1,99}Zn_{0,006}Ge_{0,8}Si_{0,2}O_4 : Mn$	$Ca_{1,99}Zn_{0,01}Ge_{0,8}Si_{0,2}O_4 : Mn$
Longitud de onda (nm)	655	657

Preparación del material luminiscente que tiene fórmula (19)



Materiales de partida: CuO, SrCO<sub>3</sub>, GeO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, MnCO<sub>3</sub>, y/o cualquier combinación de los mismos.

Los materiales de partida en la forma de óxidos y/o carbonatos pueden mezclarse en proporciones estequiométricas conjuntamente con pequeñas cantidades de flujo, por ejemplo, NH<sub>4</sub>Cl. En una primera etapa la mezcla puede cocerse en un crisol de alúmina a aproximadamente 1.100 °C en una atmósfera que contiene oxígeno durante aproximadamente 2 horas. Después, el material puede molerse de nuevo. En una segunda etapa la mezcla puede cocerse en un crisol de alúmina a aproximadamente 1,180 °C en una atmósfera que contiene oxígeno durante aproximadamente 4 horas. Después de eso el material puede molerse, lavarse, secarse y tamizarse. El material luminiscente resultante puede tener un máximo de emisión a aproximadamente 658 nm.

15 Tabla 17: germanato-silicato activado por Mn dopado con cobre comparado con germanato-silicato activado por Mn sin cobre a longitud de onda de excitación de 400 nm

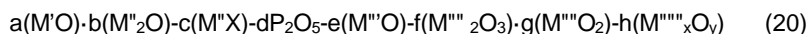
	Compuesto dopado con cobre	Compuesto sin cobre
	$Cu_{0,46}Sr_{0,54}Ge_{0,6}Si_{0,4}O_3 : Mn$	$SrGe_{0,6}Si_{0,4}O_3 : Mn$
Densidad luminosa (%)	103	100
Longitud de onda (nm)	658	655

Tabla 18: propiedades ópticas de algunos germanato-silicatos dopados con cobre y/o con plomo excitables por luz ultravioleta y/o visible de onda larga y su densidad luminosa en % a longitud de onda de excitación de aproximadamente 400 nm.

Composición	Intervalo de excitación posible (nm)	Densidad luminosa a excitación de 400 nm comparada con compuestos no dopados con cobre/plomo (%)	Pico de longitud de onda de materiales de plomo/cobre (nm)	Pico de longitud de onda de materiales sin plomo/cobre (nm)
$Pb_{0,004}Ca_{1,99}Zn_{0,006}Ge_{0,8}Si_{0,2}O_4 : Mn$	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
$Pb_{0,001}Ba_{0,849}Zn_{0,05}Sr_{11}Ge_{0,04}Si_{0,96}O_4 : Eu$	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

**Ejemplo 6:**

Los materiales luminiscentes para excitación de luz ultravioleta o para excitación de luz visible comprenden fosfatos dopados con cobre o cobre y plomo de acuerdo con la fórmula como sigue:



- 5 en la que M' puede ser Cu o una combinación de Cu y Pb; M'' puede ser Li, Na, K, Rb, C, N, Ag, y/o cualquier combinación de los mismos; M''' puede ser Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Mn, y/o cualquier combinación de los mismos; M'''' puede ser Sc, Y, B, Al, La, Ga, In, y/o cualquier combinación de los mismos; M'''''' puede ser Si, Ge, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, W, Mo, y/o cualquier combinación de los mismos; M'''''''' puede ser Bi, Sn, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy, Ce, Tb, y/o cualquier combinación de los mismos; X puede ser F, Cl, Br, I, y/o cualquier combinación de los mismos;  $0 < a \leq 2$ ;  $0 \leq b \leq 12$ ;  $0 \leq c \leq 16$ ;  $0 < d \leq 3$ ;  $0 < e \leq 5$ ;  $0 \leq f \leq 3$ ;  $0 \leq g \leq 2$ ;  $0 < h \leq 2$ ;  $1 \leq x \leq 2$ ;  $y \leq 5$ .

Los materiales luminiscentes que comprenden fosfatos dopados con plomo y/o cobre pueden usarse como compuestos para luz ultravioleta en un dispositivo que emite luz.

**Ejemplos de preparación:**

Preparación del material luminiscente que tiene la fórmula (21)



Materiales de partida: CuO, CaCO<sub>3</sub>, Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y/o cualquier combinación de los mismos.

- 20 Los materiales de partida en la forma de óxidos, fosfatos y/o carbonatos y cloruros pueden mezclarse en proporciones estequiométricas junto con pequeñas cantidades de flujo. La mezcla puede cocerse en un crisol de alúmina a aproximadamente 1.240 °C en una atmósfera reductora durante aproximadamente 2 horas. Después de eso el material puede molerse, lavarse, secarse y tamizarse. El material luminiscente puede tener un máximo de emisión a aproximadamente 450 nm.

Tabla 19: clorofosfato activado por Eu<sup>2+</sup> dopado con cobre comparado con clorofosfato activado por Eu<sup>2+</sup> sin cobre a aproximadamente longitud de onda de excitación de 400 nm.

	Compuesto dopado con cobre	Compuesto sin cobre
	$Cu_{0,02}Ca_{4,98}(PO_4)_3Cl : Eu$	$Ca_5(PO_4)_3Cl : Eu$
Densidad luminosa (%)	141,5	100
Longitud de onda (nm)	450	447

- 25 Tabla 20: fosfatos dopados con cobre y/o con plomo excitables por luz ultravioleta y/o visible de onda larga y su densidad luminosa en % a aproximadamente 400 nm de longitud de onda de excitación

Composición	Intervalo de excitación posible (nm) dopados	Densidad luminosa a excitación de 400 nm comparada con compuestos no dopados con cobre/plomo (%)	Longitud de onda pico de materiales dopados con plomo/cobre (nm)	Longitud de onda pico de materiales sin plomo/cobre (nm)
$Cu_{0,02}Sr_{4,98}(PO_4)_3Cl : Eu$	360 - 410	101,5	450	447
$Cu_{0,2}Mg_{0,8}BaP_5O_7 : Eu, Mn$	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
$Cu_{0,5}Mg_{0,5}Ba_2(P, Si)_2O_8 : Eu$	360 - 400	101	573	570
$Cu_{0,5}Sr_{9,5}(P,B)_6O_{24}Cl_2 : Eu$	360 - 410	102	460	456
$Cu_{0,5}Ba_3Sr_{6,5}P_6O_{24}(F, Cl)_2 : Eu$	360 - 410	102	443	442
$Cu_{0,05}(Ca, Sr, Ba)_{4,95}P_3O_{12}Cl : Eu, Mn$	360 - 410	101,5	438, 641	435, 640
$Pb_{0,1}Ba_{2,9}P_2O_8 : Eu$	360 - 400	103	421	419

- 5 Los materiales luminiscentes dopados con cobre o cobre y plomo pueden estar actuando como conversor para dispositivos que emiten luz, tales como LED que emiten ultravioleta así como LED que emiten azul, luces traseras y pigmentos de pintura. Pueden convertir la longitud de onda de excitación a partir de luz ultravioleta y azul a longitud de onda visible más larga. Se pueden encontrar para todas las temperaturas de color como así como para todas las coordenadas de color dentro de la mezcla de colores de coordenadas de luz blanca. Eso está causado por los colores de emisión diferentes que corresponden al principio RGB usando diferentes clases de materiales luminiscentes.

**REIVINDICACIONES**

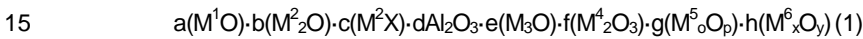
1. Un material luminiscente para excitación de luz ultravioleta o de luz visible, que comprende:

un compuesto que incluye una red cristalina huésped y un elemento de las tierras raras y/o otro ión luminiscente en la red cristalina huésped, en el que la red cristalina huésped comprende iones alcalinotérreos y oxígeno y

5 en el que una primera parte de los iones alcalinotérreos dentro de la red cristalina huésped está sustituida con iones de cobre o con una combinación de iones de cobre e iones de plomo.

2. El material luminiscente de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto incluye un compuesto tipo aluminato que comprende cobre o una combinación de cobre y plomo, un silicato que comprende cobre o una combinación de cobre y plomo, un antimoniato que comprende cobre o una combinación de cobre y plomo, un germanato que comprende cobre o una combinación de cobre y plomo, un germanato-silicato que comprende cobre o una combinación de cobre y plomo, un fosfato que comprende cobre o una combinación de cobre y plomo, o cualquier combinación de los mismos.

3. El material luminiscente de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto incluye un compuesto que tiene la fórmula (1)



en la que

M<sup>1</sup> es Cu o una combinación de Cu y Pb;

M<sup>2</sup> es Li, Na, K, Rb, Cs, Au, Ag o cualquier combinación de los mismos;

M<sup>3</sup> es Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Mn, o cualquier combinación de los mismos;

20 M<sup>4</sup> es Sc, B, Ga, In, o cualquier combinación de los mismos;

M<sup>5</sup> es Si, Ge, Ti, Zr, Mn, V, Nb, Ta, W, Mo, o cualquier combinación de los mismos;

M<sup>6</sup> es Bi, Sn, Sb, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, o cualquier combinación de los mismos;

X es F, Cl, Br, I, o cualquier combinación de los mismos;

25  $0 < a \leq 2;$

$0 \leq b \leq 2;$

$0 \leq c \leq 2;$

$0 \leq d \leq 8;$

$0 < e \leq 4;$

30  $0 \leq f \leq 3;$

$0 \leq g \leq 8;$

$0 < h \leq 2;$

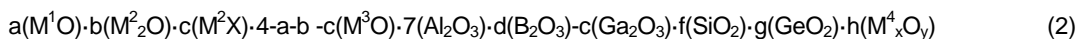
$1 \leq o \leq 2;$

$1 \leq p \leq 5;$

35  $1 \leq x \leq 2;$  y

$1 \leq y \leq 5.$

4. El material luminiscente de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto incluye un compuesto que tiene la fórmula (2)



en la que

M<sup>1</sup> es Cu o una combinación de Cu y Pb;



$M^2$  es Li, Na, K, Rb, Cs, Au, Ag, o cualquier combinación de los mismos;

$M^3$  es Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Mn, o cualquier combinación de los mismos;

$M^4$  es Bi, Sn, Sb, Sc, Y, La, In, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, o cualquier combinación de los mismos;

5 X es F, Cl, Br, I, o cualquier combinación de los mismos;

$$0 < a < 4;$$

$$0 \leq b \leq 2;$$

$$0 \leq c \leq 2;$$

$$0 < 4-a-b-c < 4;$$

10  $0 \leq d \leq 1;$

$$0 \leq e \leq 1;$$

$$0 \leq f \leq 1;$$

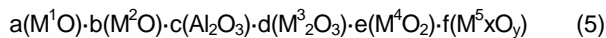
$$0 \leq g \leq 1;$$

$$0 < h \leq 2;$$

15  $1 \leq x \leq 2;$  y

$$1 \leq y \leq 5.$$

5. El material luminiscente de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto incluye un compuesto que tiene la fórmula (5)



20 en la que

$M^1$  es Cu o una combinación de Cu y Pb;

$M^2$  es Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Mn, o cualquier combinación de los mismos;

$M^3$  es B, Ga, In, o cualquier combinación de los mismos;

$M^4$  es Si, Ge, Ti, Zr, Hf, o cualquier combinación de los mismos;

25  $M^5$  es Bi, Sn, Sb, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, o cualquier combinación de los mismos;

$$0 < \leq 1;$$

$$0 < b \leq 2;$$

$$0 < c \leq 8;$$

30  $0 \leq d \leq 1;$

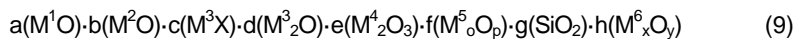
$$0 \leq e \leq 1;$$

$$1 < f \leq 2;$$

$$1 \leq x \leq 2;$$
 y

$$1 \leq y \leq 5.$$

35 6. El material luminiscente de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto incluye un compuesto que tiene la fórmula (9)



en la que

M<sup>1</sup> es Cu o una combinación de Cu y Pb;

M<sup>2</sup> es Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Mn, o cualquier combinación de los mismos;

M<sup>3</sup> es Li, Na, K, Rb, Cs, Au, Ag, o cualquier combinación de los mismos;

M<sup>4</sup> es Al, Ga, In, o cualquier combinación de los mismos;

5 M<sup>5</sup> es Ge, V, Nb, Ta, W, Mo, Ti, Zr, Hf, o cualquier combinación de los mismos;

M<sup>6</sup> es Bi, Sn, Sb, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, o cualquier combinación de los mismos;

X es F, Cl, Br, I, o cualquier combinación de los mismos;

0 < a ≤ 2;

10 0 < b ≤ 8;

0 ≤ c ≤ 4;

0 ≤ d ≤ 2;

0 ≤ e ≤ 2;

0 ≤ f ≤ 2;

15 0 ≤ g ≤ 14;

0 < h ≤ 5;

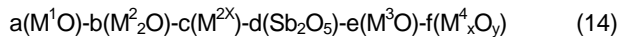
1 ≤ o ≤ 2;

1 ≤ p ≤ 5;

1 ≤ x ≤ 2; y

20 1 ≤ y ≤ 5.

7. El material luminiscente de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto incluye un compuesto que tiene la fórmula (14)



en la que

25 M<sup>1</sup> es Cu o una combinación de Cu y Pb;

M<sup>2</sup> es Li, Na, K, Rb, Cs, Au, Ag, o cualquier combinación de los mismos;

M<sup>3</sup> es Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Mn, o cualquier combinación de los mismos;

M<sup>4</sup> es Bi, Sn, Sc, Y, La, Pr, Sm, Eu, Tb, Dy, Gd, o cualquier combinación de los mismos;

X es F, Cl, Br, I, o cualquier combinación de los mismos;

30 0 < a ≤ 2;

0 ≤ b ≤ 2;

0 ≤ c ≤ 4;

0 < d ≤ 8;

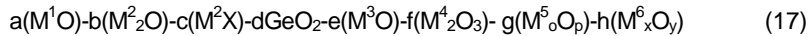
0 < e ≤ 8;

35 0 ≤ f ≤ 2;

1 ≤ x ≤ 2; y

1 ≤ y ≤ 5.

8. El material luminiscente de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto incluye un compuesto que tiene la fórmula (17)



en la que

5  $M^1$  es Cu o una combinación de Cu y Pb;

$M^2$  es Li, Na, K, Rb, Cs, Au, Ag, o cualquier combinación de los mismos;

$M^3$  es Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, o cualquier combinación de los mismos;

$M^4$  es Sc, Y, B, Al, La, Ga, In, o cualquier combinación de los mismos;

$M^5$  es Si, Ti, Zr, Mn, V, Nb, Ta, W, Mo, o cualquier combinación de los mismos;

10  $M^6$  es Bi, Sn, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy, o cualquier combinación de los mismos;

X es F, Cl, Br, I, o cualquier combinación de los mismos;

$0 < a \leq 2$ ;

$0 \leq b \leq 2$ ;

$0 \leq c \leq 10$ ;

15  $0 < d \leq 10$ ;

$0 < e \leq 14$ ;

$0 \leq f \leq 14$ ;

$0 \leq g \leq 10$ ;

$0 \leq h \leq 2$ ;

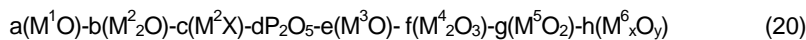
20  $1 \leq o \leq 2$ ;

$1 \leq p \leq 5$ ;

$1 \leq x \leq 2$ ; y

$1 \leq y \leq 5$ .

25 9. El material luminiscente de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto incluye un compuesto que tiene la fórmula (20)



en la que

$M^1$  es Cu o una combinación de Cu y Pb,

$M^2$  es Li, Na, K, Rb, Cs, Au, Ag, o cualquier combinación de los mismos,

30  $M^3$  es Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Mn, o cualquier combinación de los mismos,

$M^4$  es Sc, Y, B, Al, La, Ga, In, o cualquier combinación de los mismos,

$M^5$  es Si, Ge, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, W, Mo, o cualquier combinación de los mismos,

$M^6$  es Bi, Sn, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy, Ce, Tb o cualquier combinación de los mismos,

X es F, Cl, Br, I, o cualquier combinación de los mismos,

35  $0 < a \leq 2$ ;

$0 \leq b \leq 12$ ;

$0 \leq c \leq 16$ ;

$0 < d \leq 3;$

$0 < e \leq 5;$

$0 \leq f \leq 3;$

$0 \leq g \leq 2;$

5  $0 < h \leq 2;$

$1 \leq x \leq 2; y$

$1 \leq y \leq 5.$

10 **10.** El material luminiscente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que dicho compuesto convierte radiación ultravioleta de longitud de onda primaria en el intervalo de 300-400 nm y/o radiación azul de longitud de onda primaria en el intervalo de 380-500 nm generada a partir de uno o más elementos primarios simples dentro de un dispositivo que emite luz para producir luz en la región visible del espectro hasta un índice de renderización de color alto  $R_a > 90$ .

15 **11.** El material luminiscente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el material luminiscente se usa en LED como un compuesto individual y/o como una mezcla de una pluralidad de compuestos individuales para realizar luz blanca con una renderización de color óptima.