

EUROPIUM-ODER SAMARIUM-DOTIERTE TERBIUMMOLYBDATE

Die vorliegende Erfindung betrifft Europium- oder Samarium-dotierte
5 Terbiummolybdate, ein Herstellungsverfahren für diese Verbindungen,
sowie die Verwendung der erfindungsgemäßen Europium- oder Samarium-
dotierten Terbiummolybdate als Konversionsleuchtstoffe. Ein weiterer
Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft eine lichtemittierende
Vorrichtung, die ein erfindungsgemäßes Europium- oder Samarium-
10 dotiertes Terbiummolybdat enthält.

Anorganische fluoreszente Pulver, die im blauen und/oder UV-Spektral-
bereich anregbar sind, haben eine große Bedeutung als Konversions-
leuchtstoffe für phosphorkonvertierte (phosphor converted) LEDs, kurz pc-
15 LEDs. Mittlerweile sind viele Konversionsleuchtstoffsysteme bekannt, wie
beispielsweise Erdalkaliorthosilikate, Thiogallate, Granate, Nitride und Oxy-
nitride, die jeweils mit Ce^{3+} oder Eu^{2+} dotiert sind. Für die Realisierung
warmweißer Lichtquellen mit Farbtemperaturen $< 4000 \text{ K}$ auf der Basis
von blau- oder UV-A emittierenden $(\text{In,Ga})\text{N}$ LEDs werden neben den gelb-
20 oder grün emittierenden Granaten bzw. ortho-Silikaten rot-emittierende
Leuchtstoffe mit Emissionswellenlängen über 600 nm benötigt, die
ausreichend stark bei der entsprechenden Wellenlänge der
Primärstrahlung ($370 - 480 \text{ nm}$) emittieren. Gleichzeitig muss die Stabilität
dieser Leuchtstoffe ähnlich hoch wie die der Granate oder ortho-Silikate
25 sein, damit es nicht im Laufe der Lebensdauer der Festkörperlichtquelle zu
einer unerwünschten Farbpunktverschiebung kommt.

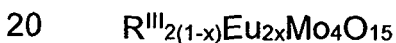
Zu diesem Zweck wurden in den vergangenen 20 Jahren eine Reihe von
Leuchtstoffen vorgeschlagen bzw. entwickelt, die diese Anforderungen
30 erfüllen. Die bisher verwendeten Leuchtstoffe, nämlich $(\text{Ca,Sr})\text{S}:\text{Eu}$,
 $(\text{Ca,Sr})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ und $(\text{Ca,Sr,Ba})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ basieren alle auf dem Aktivator
 Eu^{2+} , der sich sowohl durch ein breites Absorptionsspektrum als auch
durch eine breite Emissionsbande auszeichnet. Der wesentliche Nachteil
dieser Eu^{2+} aktivierten Materialien, ist deren relativ hohe Empfindlichkeit
35 bzgl. einer Photodegradation, da das divalente Eu^{2+} zur Photoionisation,
vor allem in Wirtsmaterialien mit relativ geringer Bandlücke, neigt.

Ein weiterer Nachteil ist die recht hohe Halbwertsbreite der Eu^{2+} Emissionsbande, was sich in einem moderaten Lumenäquivalent ($< 200 \text{ lm/W}$) äußert, wenn der Farbpunkt im tiefroten Spektralbereich liegt. Diese Beobachtung trifft vor allem für die Leuchtstoffe $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{S}:\text{Eu}$ und $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ zu.

Darum ist es wünschenswert, einen rot-emittierenden Leuchtstoff zu entwickeln, der diese Nachteile nicht aufweist. Es ist somit eine der Aufgaben der vorliegenden Erfindung, derartige Leuchtstoffe bereitzustellen.

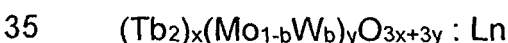
Überraschenderweise haben die Erfinder herausgefunden, dass Europium- oder Samarium-dotierte Terbiummolybdate den oben genannten Anforderungen entsprechen.

CN 103275713 A offenbart in diesem Zusammenhang Verbindungen der allgemeinen Formel



worin R^{III} ausgewählt ist aus den Elementen La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} , Lu^{3+} , Sc^{3+} und Y^{3+} und $0.0001 \leq x < 1.0$ ist. Die erfindungsgemäßen Terbiummolybdate werden hier allerdings nicht offenbart. Wie dem Fachmann zudem bekannt ist, bildet sich bei der Herstellung von Verbindungen der oben genannten Formel neben Tb^{3+} , zusätzlich Tb^{4+} , was die Leuchtstoffeigenschaften der entsprechenden Verbindungen deutlich verschlechtert, da entsprechende Tb^{4+} -Anteile in den Verbindungen eine breite Absorptionsbande hervorrufen, welche unvorteilhaft bis in den Bereich des roten Lichts reicht.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Verbindung der Formel I,



I

worin

Ln Sm^{3+} oder Eu^{3+} ;

x 1, 2 oder 3 ; $1 \leq y \leq 8$; und $0 \leq b < 1$, bedeuten.

5 Vorzugsweise entspricht y einem ganzzahligen Vielfachen von 1 bis 8.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind üblicherweise im blauen Spektralbereich, vorzugsweise bei etwa 370 - 480 nm, anregbar und weisen üblicherweise rote Linienemission im roten Spektralbereich bei ca.
10 615 bzw. 660 nm auf.

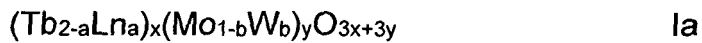
Im Kontext dieser Anmeldung wird als blaues Licht solches Licht bezeichnet, dessen Emissionsmaximum zwischen 400 und 459 nm liegt, als cyanfarbenes Licht solches, dessen Emissionsmaximum zwischen 460 und 505
15 nm liegt, als grünes Licht solches, dessen Emissionsmaximum zwischen 506 und 545 nm liegt, als gelbes Licht solches, dessen Emissionsmaximum zwischen 546 und 565 nm liegt, als orange Licht solches, dessen Emissionsmaximum zwischen 566 und 600 nm liegt und als rotes Licht solches, dessen Emissionsmaximum zwischen 601 und
20 700 nm liegt. Die erfindungsgemäße Verbindung ist vorzugsweise ein rot-emittierender Konversionsleuchtstoff.

Ferner zeichnen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen durch eine hohe Photolumineszenzquantenausbeute von mehr als 80%, bevorzugt
25 mehr als 90%, besonders bevorzugt von mehr als 95% aus.

Die Photolumineszenzquantenausbeute (auch Quantenausbeute oder Quanteneffizienz genannt) beschreibt das Verhältnis zwischen der Anzahl der emittierten und absorbierten Photonen einer Verbindung.
30

Zudem weisen die erfindungsgemäßen Leuchtstoffe hohe Werte für das Lumenäquivalent ($\geq 250 \text{ lm/W}$) auf und zeichnen sich ferner durch eine hohe chemische und photochemische Stabilität aus.

35 In einer bevorzugten Ausführungsform, sind die Verbindungen der Formel I ausgewählt aus der Formel Ia,



worin

5 Ln und b eine der unter Formel I angegebenen Bedeutungen haben,

$x = 1$;

$1 \leq y \leq 3$; und

$0,1 \leq a \leq 1$ ist.

10 Die erfindungsgemäßen Verbindungen zeichnen sich insbesondere durch eine für Ln dotierte Leuchtstoffe vergleichsweise hohe Absorptionsstärke bei 395 nm, 465 nm und 487 nm aus. Die letztgenannte Absorptionsbande ist durch die Anwesenheit des trivalenten Tb^{3+} bedingt ($^7\text{F}_6 - ^5\text{D}_4$), wobei durch effizienten Energietransfer zu Ln bei einer Konzentration $0,2 \leq a \leq 1$
 15 die "grüne" Tb^{3+} Lumineszenz fast vollständig gelöscht ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist Ln gleich Eu^{3+} . Bevorzugt sind daher Verbindungen der Formel I oder Ia, worin $0,1 < a \leq 1$ ist, besonders bevorzugt worin $0,2 \leq a \leq 1$ ist,

20 insbesondere worin $0,4 < a \leq 1$ ist.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist in den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formeln I und Ia Ln gleich Sm^{3+} , wobei bevorzugt $0,1 \leq a \leq 1$ ist, besonders bevorzugt worin $0,2 < a \leq 1$ ist,
 25 ferner $0,4 \leq a \leq 1$.

Erfindungsgemäß kann das Emissionsmaximum der Verbindungen der Formeln I und Ia mit Ln gleich Eu^{3+} oder Sm^{3+} bei Bedarf auch in den gelben Spektralbereich verschoben werden, indem man weniger Ln hineindotiert, besonders bevorzugt sind dabei Verbindungen in denen $0 < a < 0,1$, bevorzugt $0 < a \leq 0,05$, besonders bevorzugt $0 < a \leq 0,01$ ist.
 30

In einer weiteren Ausführungsform kann das hexavalente Molybdän in den Verbindungen der Formeln I und Ia partiell durch hexavalentes Wolfram ausgetauscht werden ($b > 0$). Bevorzugt sind hierbei Verbindungen worin
 35 $0 \leq b < 0,8$, besonders bevorzugt worin $0 \leq b < 0,5$, insbesondere worin 0

- 5 -

$\leq b < 0,3$ ist. Insbesondere bevorzugt sind jedoch Verbindungen der Formeln I und Ia, worin b gleich 0 ist.

5 Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formeln I und Ia, worin x gleich 1 ist und y gleichzeitig gleich 3 ist, ferner Verbindungen der Formeln I und Ia, worin x gleich 2 ist und y gleichzeitig gleich 7 ist sowie Verbindungen der Formeln I und Ia, worin x gleich 3 ist und y gleichzeitig gleich 8 ist.

10 Gerade die erfindungsgemäßen Verbindungen der folgenden Unterformel $(Tb_{1-a}Eu_a)_2Mo_3O_{12}$ zeichnen sich dabei durch das Bestehen einer lückenlosen Mischkristallreihe aus.

15 Als Mischkristall wird ein Kristall bezeichnet, der aus mindestens zwei verschiedenen chemischen Elementen besteht, wobei die entsprechenden Atome oder Ionen statistisch verteilt sind.

Besonders bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Verbindungen ausgewählt aus den folgenden Unterformeln:

20 $Tb_{1,6}Eu_{0,4}Mo_3O_{12}$, $Tb_{1,4}Eu_{0,6}Mo_3O_{12}$, $Tb_{1,2}Eu_{0,8}Mo_3O_{12}$, $Tb_{1,0}Eu_{1,0}Mo_3O_{12}$, sowie $Tb_{1,8}Sm_{0,2}Mo_3O_{12}$, $Tb_{1,6}Sm_{0,4}Mo_3O_{12}$, $Tb_{1,4}Sm_{0,6}Mo_3O_{12}$, $Tb_{1,2}Sm_{0,8}Mo_3O_{12}$ und $Tb_{1,0}Sm_{1,0}Mo_3O_{12}$.

25 Bevorzugt liegen die Verbindungen der Formeln I und Ia dabei phasenrein vor.

30 Anhand eines Röntgendiffraktogramms lässt sich die Phasenreinheit eines kristallinen Pulvers untersuchen, d. h. ob die Probe nur aus einer kristallinen (phasenrein) oder mehreren (mehrphasig) Verbindungen besteht. In phasenreinen Pulvern können alle Reflexe beobachtet und der Verbindung zugeordnet werden.

35 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Verbindung, dadurch gekennzeichnet, dass in einem Schritt a) geeignete Edukte ausgewählt aus

Nitriden und Oxiden oder entsprechenden reaktiven Formen gemischt werden und das Gemisch in einem Schritt b) thermisch behandelt wird.

Bevorzugt ist das Verfahren gekennzeichnet durch die folgenden Verfahrensschritte:

(a) Herstellung einer Mischung enthaltend eine Europium- oder Samariumquelle, eine Molybdänquelle und eine Terbiumquelle, sowie gegebenenfalls eine Wolframquelle ;

(b) Kalzinieren der Mischung unter oxidierenden Bedingungen.

Als Europium- oder Samariumquelle in Schritt (a) kann jegliche denkbare Europium- oder Samariumverbindung eingesetzt werden, mit der ein Europium- oder Samariumdotiertes Terbiummolybdat hergestellt werden kann. Vorzugsweise werden als Europium- oder Samariumquelle Oxide oder Nitride der Elemente eingesetzt, insbesondere Europiumoxid (vor allem Eu_2O_3) und/oder Europiumnitrid (EuN) sowie insbesondere Samariumoxid (vor allem Sm_2O_3) und/oder Samariumnitrid (SmN), insbesondere Eu_2O_3 oder Sm_2O_3 .

Als Terbiumquelle im Schritt (a) kann jegliche denkbare Terbiumverbindung eingesetzt werden, mit der ein Europium-dotiertes Terbiummolybdat hergestellt werden kann. Vorzugsweise werden im erfindungsgemäßen Verfahren als Terbiumquelle Terbiumnitrid und/oder Terbiumoxid eingesetzt.

Als Molybdän- und/oder Wolframquelle im Schritt (a) kann jegliche denkbare Molybdän- und/oder Wolframverbindung eingesetzt werden, mit der ein erfindungsgemäßes Terbiummolybdat hergestellt werden kann. Vorzugsweise werden im erfindungsgemäßen Verfahren als Molybdän- und/oder Wolframquelle entsprechende Nitride und/oder Oxide eingesetzt.

Die Verbindungen werden vorzugsweise in einem Verhältnis so zueinander eingesetzt, dass die Atomanzahl der entsprechenden Elemente Ln, des Molybdäns und/oder Wolframs, sowie des Terbiums im Wesentlichen

dem gewünschten Verhältnis im Produkt der oben genannten Formeln entspricht. Dabei wird insbesondere ein stöchiometrisches Verhältnis verwendet.

- 5 Die Ausgangsverbindungen in Schritt (a) werden bevorzugt in Pulverform eingesetzt und miteinander, beispielsweise durch einen Mörser, zu einer homogenen Mischung verarbeitet. Vorzugsweise können zu diesem Zweck die Ausgangsverbindungen in einem inerten, dem Fachmann bekannten, organischen Lösungsmittel suspendiert werden, beispielsweise Aceton. In
10 diesem Fall wird die Mischung vor Kalzinierung getrocknet.

- Die Kalzinierung in Schritt (b) wird unter oxidierenden Bedingungen durchgeführt. Unter oxidierenden Bedingungen werden jegliche denkbare oxidierende Atmosphären verstanden, wie z.B. Luft oder andere
15 sauerstoffhaltigen Atmosphären.

- Die Kalzinierung wird bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von 700 °C bis 1200 °C, besonders bevorzugt 800 °C bis 1000 °C und insbesondere 850 °C bis 950 °C durchgeführt. Dabei beträgt der Zeitraum
20 der Kalzinierung bevorzugt 2 bis 14 h, stärker bevorzugt 4 bis 12 h und insbesondere 6 bis 10 h.

- Die Kalzinierung wird vorzugsweise so durchgeführt, dass die erhaltenen Mischungen beispielsweise in einem Gefäß aus Bornitrid in einen Hochtemperaturofen eingebracht werden. Der Hochtemperaturofen ist
25 beispielsweise ein Rohrofen, der eine Trägerplatte aus Molybdänfolie enthält.

- Nach dem Kalzinieren werden die erhaltenen Verbindungen optional homogenisiert, wobei ein entsprechender Mahlprozess nass in einem geeigneten Lösungsmittel, beispielsweise in Isopropanol, oder trocken
30 erfolgen kann.

- In einer weiteren Ausführungsform können die erfindungsgemäßen Verbindungen beschichtet werden. Hierfür eignen sich alle Beschichtungsverfahren, wie sie gemäß dem Stand der Technik dem Fach-
35

mann bekannt sind und für Phosphore angewandt werden. Geeignete Materialien für die Beschichtung sind insbesondere Metalloxide und Metallnitride, insbesondere Erdmetalloxide, wie Al_2O_3 , und Erdmetallnitride, wie AlN , sowie SiO_2 . Dabei kann die Beschichtung
5 beispielsweise durch Wirbelschichtverfahren durchgeführt werden. Weitere geeignete Beschichtungsverfahren sind bekannt aus JP 04-304290, WO 91/10715, WO 99/27033, US 2007/0298250, WO 2009/065480 und WO 2010/075908. Es ist auch möglich, alternativ zur oben genannten anorganischen Beschichtung und/oder zusätzlich eine organische
10 Beschichtung aufzubringen. Die Beschichtung kann sich vorteilhaft auf die Stabilität der Verbindungen sowie die Dispergierbarkeit auswirken.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindung als Leuchtstoff, insbesondere als
15 Konversionsleuchtstoff.

Unter dem Begriff "Konversionsleuchtstoff" im Sinne der vorliegenden Anmeldung wird ein Material verstanden, das in einem bestimmten Wellenlängenbereich des elektromagnetischen Spektrums, vorzugsweise
20 im blauen oder im UV-Spektralbereich, Strahlung absorbiert und in einem anderen Wellenlängenbereich des elektromagnetischen Spektrums, vorzugsweise im roten oder orange Spektralbereich, insbesondere im roten Spektralbereich, sichtbares Licht emittiert. In diesem Zusammenhang ist auch der Begriff "strahlungsinduzierte Emissionseffizienz" zu verstehen, d.
25 h. der Konversionsleuchtstoff absorbiert Strahlung in einem bestimmten Wellenlängenbereich und emittiert Strahlung in einem anderen Wellenlängenbereich mit einer bestimmten Effizienz. Unter dem Begriff "Verschiebung der Emissionswellenlänge" versteht man, dass ein Konversionsleuchtstoff im Vergleich zu einem anderen oder ähnlichen
30 Konversionsleuchtstoff Licht bei einer anderen Wellenlänge emittiert, das heißt verschoben zu einer kleineren oder größeren Wellenlänge. Es wird also das Emissionsmaximum verschoben.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein emissionskonvertierendes Material umfassend eine oder mehrere
35 erfindungsgemäße Verbindungen gemäß einer der oben aufgeführten

Formeln. Das emissions-konvertierende Material kann aus einer der erfindungsgemäßen Verbindungen bestehen und wäre in diesem Fall mit dem oben definierten Begriff "Konversionsleuchtstoff" gleichzusetzen.

- 5 Es ist auch möglich, dass das erfindungsgemäße emissions-konvertierende Material neben der erfindungsgemäßen Verbindung noch weitere Konversionsleuchtstoffe enthält. In diesem Fall enthält das erfindungsgemäße emissions-konvertierende Material eine Mischung aus mindestens zwei Konversionsleuchtstoffen, wobei einer davon eine
- 10 erfindungsgemäße Verbindung ist. Es ist insbesondere bevorzugt, dass die mindestens zwei Konversionsleuchtstoffe Leuchtstoffe sind, die Licht unterschiedlicher Wellenlängen emittieren, die komplementär zueinander sind. Da es sich bei der erfindungsgemäßen Verbindung um einen rot emittierenden Leuchtstoff handelt, wird dieser bevorzugt in Kombination
- 15 mit einem grün oder gelb emittierenden Leuchtstoff oder auch mit einem cyan oder blau emittierenden Leuchtstoff eingesetzt. Alternativ dazu kann auch der erfindungsgemäße rot-emittierende Konversionsleuchtstoff in Kombination mit (einem) blau- und grün-emittierenden Konversionsleuchtstoff(en) eingesetzt werden. Alternativ dazu kann auch
- 20 der erfindungsgemäße rot-emittierende Konversionsleuchtstoff in Kombination mit (einem) grün-emittierenden Konversionsleuchtstoff(en) eingesetzt werden. Es kann also bevorzugt sein, dass der erfindungsgemäße Konversionsleuchtstoff in Kombination mit einem oder mehreren weiteren Konversionsleuchtstoffen in dem erfindungsgemäßen Emissions-
- 25 konvertierenden Material eingesetzt wird, die dann zusammen vorzugsweise weißes Licht emittieren.

- Als weiterer Konversionsleuchtstoff, der zusammen mit der erfindungsgemäßen Verbindung eingesetzt werden kann, kann generell jeder
- 30 mögliche Konversionsleuchtstoff eingesetzt werden. Dabei eignen sich beispielsweise: $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$, $\text{BaSi}_2\text{O}_5:\text{Pb}^{2+}$, $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_2:\text{Eu}^{2+}$, $\text{BaSrMgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$, BaTiP_2O_7 , $(\text{Ba},\text{Ti})_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Ti}$, $\text{Ba}_3\text{WO}_6:\text{U}$, $\text{BaY}_2\text{F}_8:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$, $\text{Be}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$, $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$, $\text{CaLa}_4\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$, $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$, $\text{CaAl}_4\text{O}_7:\text{Pb}^{2+}$, Mn^{2+} , $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$,
- 35 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Br}:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}:\text{Pb}^{2+}$, $\text{CaB}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$, $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5:\text{Mn}^{2+}$,

- $\text{CaB}_2\text{O}_4:\text{Pb}^{2+}$, $\text{CaB}_2\text{P}_2\text{O}_9:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Ca}_5\text{B}_2\text{SiO}_{10}:\text{Eu}^{3+}$,
 $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Al}_{12}\text{O}_{19}:\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$, $\text{Ca}_2\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$, $\text{CaBr}_2:\text{Eu}^{2+}$ in SiO_2 ,
 $\text{CaCl}_2:\text{Eu}^{2+}$ in SiO_2 , $\text{CaCl}_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ in SiO_2 , $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$, $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$,
 $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$, $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$, $\text{CaF}_2:\text{Mn}^{2+}$, $\text{CaF}_2:\text{U}$, $\text{CaGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$,
5 $\text{CaGa}_4\text{O}_7:\text{Mn}^{2+}$, $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}^{3+}$, $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$, $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Mn}^{2+}$,
 $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Pb}^{2+}$, $\text{CaGeO}_3:\text{Mn}^{2+}$, $\text{CaI}_2:\text{Eu}^{2+}$ in SiO_2 , $\text{CaI}_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ in
 SiO_2 , $\text{CaLaBO}_4:\text{Eu}^{3+}$, $\text{CaLaB}_3\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$, $\text{Ca}_2\text{La}_2\text{BO}_{6.5}:\text{Pb}^{2+}$, $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$,
 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$, $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$,
 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$, $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$, CaMoO_4 , $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$,
10 $\text{CaO}:\text{Bi}^{3+}$, $\text{CaO}:\text{Cd}^{2+}$, $\text{CaO}:\text{Cu}^+$, $\text{CaO}:\text{Eu}^{3+}$, $\text{CaO}:\text{Eu}^{3+}, \text{Na}^+$, $\text{CaO}:\text{Mn}^{2+}$,
 $\text{CaO}:\text{Pb}^{2+}$, $\text{CaO}:\text{Sb}^{3+}$, $\text{CaO}:\text{Sm}^{3+}$, $\text{CaO}:\text{Tb}^{3+}$, $\text{CaO}:\text{Tl}$, $\text{CaO}:\text{Zn}^{2+}$,
 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$, $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Ce}^{3+}$, $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Ce}^{3+}$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$,
 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Mn}^{2+}$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Sb}^{3+}$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Sn}^{2+}$,
 $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Mn}^{2+}$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Sb}^{3+}$,
15 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Sn}^{2+}$, $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$, $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$,
 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$, $\text{CaP}_2\text{O}_6:\text{Mn}^{2+}$, $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Pb}^{2+}$, $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}^{2+}$,
 $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}^{2+}$, $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Sn}, \text{Mn}$, $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Tr}$, $\text{CaS}:\text{Bi}^{3+}$,
 $\text{CaS}:\text{Bi}^{3+}, \text{Na}$, $\text{CaS}:\text{Ce}^{3+}$, $\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}$, $\text{CaS}:\text{Cu}^+, \text{Na}^+$, $\text{CaS}:\text{La}^{3+}$, $\text{CaS}:\text{Mn}^{2+}$,
 $\text{CaSO}_4:\text{Bi}$, $\text{CaSO}_4:\text{Ce}^{3+}$, $\text{CaSO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$, $\text{CaSO}_4:\text{Eu}^{2+}$, $\text{CaSO}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$,
20 $\text{CaSO}_4:\text{Pb}^{2+}$, $\text{CaS}:\text{Pb}^{2+}$, $\text{CaS}:\text{Pb}^{2+}, \text{Cl}$, $\text{CaS}:\text{Pb}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$, $\text{CaS}:\text{Pr}^{3+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Cl}$,
 $\text{CaS}:\text{Sb}^{3+}$, $\text{CaS}:\text{Sb}^{3+}, \text{Na}$, $\text{CaS}:\text{Sm}^{3+}$, $\text{CaS}:\text{Sn}^{2+}$, $\text{CaS}:\text{Sn}^{2+}, \text{F}$, $\text{CaS}:\text{Tb}^{3+}$,
 $\text{CaS}:\text{Tb}^{3+}, \text{Cl}$, $\text{CaS}:\text{Y}^{3+}$, $\text{CaS}:\text{Yb}^{2+}$, $\text{CaS}:\text{Yb}^{2+}, \text{Cl}$, $\text{CaSiO}_3:\text{Ce}^{3+}$,
 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2:\text{Pb}^{2+}$, $\text{CaSiO}_3:\text{Eu}^{2+}$, $\text{CaSiO}_3:\text{Mn}^{2+}, \text{Pb}$,
 $\text{CaSiO}_3:\text{Pb}^{2+}$, $\text{CaSiO}_3:\text{Pb}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$, $\text{CaSiO}_3:\text{Ti}^{4+}$, $\text{CaSr}_2(\text{PO}_4)_2:\text{Bi}^{3+}$,
25 $\beta\text{-(Ca, Sr)}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$, $\text{CaTi}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_3:\text{Bi}^{3+}$, $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$,
 $\text{Ca}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$, CaWO_4 , $\text{CaWO}_4:\text{Pb}^{2+}$, $\text{CaWO}_4:\text{W}$, $\text{Ca}_3\text{WO}_6:\text{U}$, $\text{CaYAlO}_4:\text{Eu}^{3+}$,
 $\text{CaYBO}_4:\text{Bi}^{3+}$, $\text{CaYBO}_4:\text{Eu}^{3+}$, $\text{CaYB}_{0.8}\text{O}_{3.7}:\text{Eu}^{3+}$, $\text{CaY}_2\text{ZrO}_6:\text{Eu}^{3+}$,
 $(\text{Ca}, \text{Zn}, \text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}$, CeF_3 , $(\text{Ce}, \text{Mg})\text{BaAl}_{11}\text{O}_{18}:\text{Ce}$, $(\text{Ce}, \text{Mg})\text{SrAl}_{11}\text{O}_{18}:\text{Ce}$,
 $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Ce}:\text{Tb}$, $\text{Cd}_2\text{B}_6\text{O}_{11}:\text{Mn}^{2+}$, $\text{CdS}:\text{Ag}^+, \text{Cr}$, $\text{CdS}:\text{In}$, $\text{CdS}:\text{In}$,
30 $\text{CdS}:\text{In}, \text{Te}$, $\text{CdS}:\text{Te}$, CdWO_4 , CsF , CsI , $\text{CsI}:\text{Na}^+$, $\text{CsI}:\text{Ti}$, $(\text{ErCl}_3)_{0.25}(\text{BaCl}_2)_{0.75}$,
 $\text{GaN}:\text{Zn}$, $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$, $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Cr}, \text{Ce}$, $\text{GdNbO}_4:\text{Bi}^{3+}$, $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$,
 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{Pr}^{3+}$, $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}, \text{Ce}, \text{F}$, $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}$, $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$, $\text{KAl}_{11}\text{O}_{17}:\text{Ti}^+$,
 $\text{KGa}_{11}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{2+}$, $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}:\text{Eu}$, $\text{KMgF}_3:\text{Eu}^{2+}$, $\text{KMgF}_3:\text{Mn}^{2+}$, $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$,
 $\text{LaAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$, $\text{LaAlB}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{3+}$, $\text{LaAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\text{LaAlO}_3:\text{Sm}^{3+}$, $\text{LaAsO}_4:\text{Eu}^{3+}$,
35 $\text{LaBr}_3:\text{Ce}^{3+}$, $\text{LaBO}_3:\text{Eu}^{3+}$, $(\text{La}, \text{Ce}, \text{Tb})\text{PO}_4:\text{Ce}:\text{Tb}$, $\text{LaCl}_3:\text{Ce}^{3+}$, $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Bi}^{3+}$,
 $\text{LaOBr}:\text{Tb}^{3+}$, $\text{LaOBr}:\text{Tm}^{3+}$, $\text{LaOCl}:\text{Bi}^{3+}$, $\text{LaOCl}:\text{Eu}^{3+}$, $\text{LaOF}:\text{Eu}^{3+}$, $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$,

- $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+}$, $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}$, $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}$, $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$, $\text{LaSiO}_3\text{Cl}:\text{Ce}^{3+}$,
 $\text{LaSiO}_3\text{Cl}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$, $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$, $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$, $\text{LiAlF}_4:\text{Mn}^{2+}$, $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Fe}^{3+}$,
 $\text{LiAlO}_2:\text{Fe}^{3+}$, $\text{LiAlO}_2:\text{Mn}^{2+}$, $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Mn}^{2+}$, $\text{Li}_2\text{CaP}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$,
 $\text{LiCeBa}_4\text{Si}_4\text{O}_{14}:\text{Mn}^{2+}$, $\text{LiCeSrBa}_3\text{Si}_4\text{O}_{14}:\text{Mn}^{2+}$, $\text{LiInO}_2:\text{Eu}^{3+}$, $\text{LiInO}_2:\text{Sm}^{3+}$,
5 $\text{LiLaO}_2:\text{Eu}^{3+}$, $\text{LuAlO}_3:\text{Ce}^{3+}$, $(\text{Lu}, \text{Gd})_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$, $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$, $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$,
 $\text{LuTaO}_4:\text{Nb}^{5+}$, $\text{Lu}_{1-x}\text{Y}_x\text{AlO}_3:\text{Ce}^{3+}$, $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$, $\text{MgSrAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Ce}$,
 $\text{MgB}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$, $\text{MgBa}_2(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}^{2+}$, $\text{MgBa}_2(\text{PO}_4)_2:\text{U}$, $\text{MgBaP}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$,
 $\text{MgBaP}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$, $\text{MgBa}_3\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$, $\text{MgBa}(\text{SO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$,
 $\text{Mg}_3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_4:\text{Eu}^{2+}$, $\text{MgCaP}_2\text{O}_7:\text{Mn}^{2+}$, $\text{Mg}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_3:\text{Eu}^{2+}$,
10 $\text{Mg}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_3:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$, $\text{MgCeAl}_n\text{O}_{19}:\text{Tb}^{3+}$, $\text{Mg}_4(\text{F})\text{GeO}_6:\text{Mn}^{2+}$,
 $\text{Mg}_4(\text{F})(\text{Ge}, \text{Sn})\text{O}_6:\text{Mn}^{2+}$, $\text{MgF}_2:\text{Mn}^{2+}$, $\text{MgGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$, $\text{Mg}_8\text{Ge}_2\text{O}_{11}\text{F}_2:\text{Mn}^{4+}$,
 $\text{MgS}:\text{Eu}^{2+}$, $\text{MgSiO}_3:\text{Mn}^{2+}$, $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$, $\text{Mg}_3\text{SiO}_3\text{F}_4:\text{Ti}^{4+}$, $\text{MgSO}_4:\text{Eu}^{2+}$,
 $\text{MgSO}_4:\text{Pb}^{2+}$, $\text{MgSrBa}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$, $\text{MgSrP}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$, $\text{MgSr}_5(\text{PO}_4)_4:\text{Sn}^{2+}$,
 $\text{MgSr}_3\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$, $\text{Mg}_2\text{Sr}(\text{SO}_4)_3:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$, MgWO_4 ,
15 $\text{MgYBO}_4:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}$, $\text{NaI}:\text{Ti}$, $\text{Na}_{1.23}\text{K}_{0.42}\text{Eu}_{0.12}\text{TiSi}_4\text{O}_{11}:\text{Eu}^{3+}$,
 $\text{Na}_{1.23}\text{K}_{0.42}\text{Eu}_{0.12}\text{TiSi}_5\text{O}_{13}\cdot x\text{H}_2\text{O}:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Na}_{1.29}\text{K}_{0.46}\text{Er}_{0.08}\text{TiSi}_4\text{O}_{11}:\text{Eu}^{3+}$,
 $\text{Na}_2\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}:\text{Tb}$, $\text{Na}(\text{Mg}_{2-x}\text{Mn}_x)\text{LiSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2:\text{Mn}$, $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$,
 $\text{NaYO}_2:\text{Eu}^{3+}$, $\text{P46}(70\%) + \text{P47}(30\%)$, $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$,
 $\text{SrAl}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$, $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Eu}^{2+}$, $\text{SrAl}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Sr}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$,
20 $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}(\text{F}, \text{Cl}, \text{Br})$, $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Pb}^{2+}$, $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Pb}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$, $\text{SrB}_8\text{O}_{13}:\text{Sm}^{2+}$,
 $\text{Sr}_x\text{Ba}_y\text{Cl}_z\text{Al}_2\text{O}_{4-z/2}:\text{Mn}^{2+}, \text{Ce}^{3+}$, $\text{SrBaSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Sr}(\text{Cl}, \text{Br}, \text{I})_2:\text{Eu}^{2+}$ in SiO_2 ,
 $\text{SrCl}_2:\text{Eu}^{2+}$ in SiO_2 , $\text{Sr}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3:\text{Eu}$, $\text{Sr}_w\text{F}_x\text{B}_4\text{O}_{6.5}:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Sr}_w\text{F}_x\text{B}_y\text{O}_z:\text{Eu}^{2+}, \text{Sm}^{2+}$,
 $\text{SrF}_2:\text{Eu}^{2+}$, $\text{SrGa}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{2+}$, $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}^{3+}$, $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$, $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Pb}^{2+}$,
 $\text{SrIn}_2\text{O}_4:\text{Pr}^{3+}, \text{Al}^{3+}$, $(\text{Sr}, \text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}$, $\text{SrMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$,
25 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$, $\text{SrMoO}_4:\text{U}$, $\text{SrO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+}, \text{Cl}$, $\beta\text{-SrO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3:\text{Pb}^{2+}$,
 $\beta\text{-SrO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3:\text{Pb}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$, $\alpha\text{-SrO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3:\text{Sm}^{2+}$, $\text{Sr}_6\text{P}_5\text{BO}_{20}:\text{Eu}$,
 $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}, \text{Pr}^{3+}$, $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Mn}^{2+}$, $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Sb}^{3+}$,
 $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$, $\beta\text{-Sr}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Mn}^{2+}$, $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Sb}^{3+}$,
 $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Sb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$, $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Sn}^{2+}$, $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Sn}^{2+}$, $\beta\text{-Sr}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}^{2+}$,
30 $\beta\text{-Sr}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}(\text{Al})$, $\text{SrS}:\text{Ce}^{3+}$, $\text{SrS}:\text{Eu}^{2+}$, $\text{SrS}:\text{Mn}^{2+}$, $\text{SrS}:\text{Cu}^+, \text{Na}$,
 $\text{SrSO}_4:\text{Bi}$, $\text{SrSO}_4:\text{Ce}^{3+}$, $\text{SrSO}_4:\text{Eu}^{2+}$, $\text{SrSO}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$, $\text{Sr}_5\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Cl}_6:\text{Eu}^{2+}$,
 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$, $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$, $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}, \text{Al}^{3+}$, $\text{Sr}_3\text{WO}_6:\text{U}$, $\text{SrY}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$,
 $\text{ThO}_2:\text{Eu}^{3+}$, $\text{ThO}_2:\text{Pr}^{3+}$, $\text{ThO}_2:\text{Tb}^{3+}$, $\text{YAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12}:\text{Bi}^{3+}$, $\text{YAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$,
 $\text{YAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}$, $\text{YAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$, $\text{YAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$,
35 $\text{YAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$, $\text{YAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12}:\text{Th}^{4+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$, $\text{YAlO}_3:\text{Ce}^{3+}$, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$,
 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$, $\text{YAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$,

YAlO₃:Sm³⁺, YAlO₃:Tb³⁺, Y₃Al₅O₁₂:Tb³⁺, YAsO₄:Eu³⁺, YBO₃:Ce³⁺, YBO₃:Eu³⁺,
 YF₃:Er³⁺, Yb³⁺, YF₃:Mn²⁺, YF₃:Mn²⁺, Th⁴⁺, YF₃:Tm³⁺, Yb³⁺, (Y,Gd)BO₃:Eu,
 (Y,Gd)BO₃:Tb, (Y,Gd)₂O₃:Eu³⁺, Y_{1.34}Gd_{0.60}O₃(Eu,Pr), Y₂O₃:Bi³⁺, YOBr:Eu³⁺,
 Y₂O₃:Ce, Y₂O₃:Er³⁺, Y₂O₃:Eu³⁺(YOE), Y₂O₃:Ce³⁺, Tb³⁺, YOCl:Ce³⁺,
 5 YOCl:Eu³⁺, YOF:Eu³⁺, YOF:Tb³⁺, Y₂O₃:Ho³⁺, Y₂O₂S:Eu³⁺, Y₂O₂S:Pr³⁺,
 Y₂O₂S:Tb³⁺, Y₂O₃:Tb³⁺, YPO₄:Ce³⁺, YPO₄:Ce³⁺, Tb³⁺, YPO₄:Eu³⁺,
 YPO₄:Mn²⁺, Th⁴⁺, YPO₄:V⁵⁺, Y(P,V)O₄:Eu, Y₂SiO₅:Ce³⁺, YTaO₄, YTaO₄:Nb⁵⁺,
 YVO₄:Dy³⁺, YVO₄:Eu³⁺, ZnAl₂O₄:Mn²⁺, ZnB₂O₄:Mn²⁺, ZnBa₂S₃:Mn²⁺,
 (Zn,Be)₂SiO₄:Mn²⁺, Zn_{0.4}Cd_{0.6}S:Ag, Zn_{0.6}Cd_{0.4}S:Ag, (Zn,Cd)S:Ag,Cl,
 10 (Zn,Cd)S:Cu, ZnF₂:Mn²⁺, ZnGa₂O₄, ZnGa₂O₄:Mn²⁺, ZnGa₂S₄:Mn²⁺,
 Zn₂GeO₄:Mn²⁺, (Zn,Mg)F₂:Mn²⁺, ZnMg₂(PO₄)₂:Mn²⁺, (Zn,Mg)₃(PO₄)₂:Mn²⁺,
 ZnO:Al³⁺, Ga³⁺, ZnO:Bi³⁺, ZnO:Ga³⁺, ZnO:Ga, ZnO-CdO:Ga, ZnO:S, ZnO:Se,
 ZnO:Zn, ZnS:Ag⁺, Cl⁻, ZnS:Ag,Cu,Cl, ZnS:Ag,Ni, ZnS:Au,In, ZnS-CdS (25-
 75), ZnS-CdS (50-50), ZnS-CdS (75-25), ZnS-CdS:Ag,Br,Ni, ZnS-
 15 CdS:Ag⁺, Cl⁻, ZnS-CdS:Cu,Br, ZnS-CdS:Cu,I, ZnS:Cl⁻, ZnS:Eu²⁺, ZnS:Cu,
 ZnS:Cu⁺, Al³⁺, ZnS:Cu⁺, Cl⁻, ZnS:Cu,Sn, ZnS:Eu²⁺, ZnS:Mn²⁺, ZnS:Mn,Cu,
 ZnS:Mn²⁺, Te²⁺, ZnS:P, ZnS:P³⁻, Cl⁻, ZnS:Pb²⁺, ZnS:Pb²⁺, Cl⁻, ZnS:Pb,Cu,
 Zn₃(PO₄)₂:Mn²⁺, Zn₂SiO₄:Mn²⁺, Zn₂SiO₄:Mn²⁺, As⁵⁺, Zn₂SiO₄:Mn,Sb₂O₂,
 Zn₂SiO₄:Mn²⁺, P, Zn₂SiO₄:Ti⁴⁺, ZnS:Sn²⁺, ZnS:Sn,Ag, ZnS:Sn²⁺, Li⁺,
 20 ZnS:Te,Mn, ZnS-ZnTe:Mn²⁺, ZnSe:Cu⁺, Cl⁻ oder ZnWO₄.

Erfindungsgemäße Verbindungen, in geringen Mengen eingesetzt,
 ergeben bereits gute LED-Qualitäten. Die LED-Qualität wird dabei über
 übliche Parameter, wie beispielsweise den Color Rendering Index, die
 25 Correlated Color Temperature, Lumenäquivalente oder absolute Lumen,
 bzw. den Farbpunkt in CIE x und CIE y Koordinaten beschrieben.

Der Color Rendering Index oder CRI ist eine dem Fachmann geläufige,
 einheitslose lichttechnische Größe, welche die Farbwiedergabetreue einer
 30 künstlichen Lichtquelle mit derjenigen des Sonnenlichtes bzw.
 Filamentlichtquellen vergleicht (die beiden letztgenannten besitzen einen
 CRI von 100).

Die CCT oder Correlated Color Temperature ist eine dem Fachmann
 35 geläufige, lichttechnische Größe mit der Einheit Kelvin. Je höher der
 Zahlenwert, desto kälter erscheint dem Betrachter das Weißlicht einer

künstlichen Strahlungsquelle. Die CCT folgt dem Konzept des Schwarzlichtstrahlers, dessen Farbtemperatur der sog. Planckschen Kurve im CIE Diagramm verläuft.

5 Das Lumenäquivalent ist eine dem Fachmann geläufige lichttechnische Größe mit der Einheit lm/W, die beschreibt, wie groß der photometrische Lichtstrom in Lumen einer Lichtquelle bei einer bestimmten radiometrischen Strahlungsleistung mit der Einheit Watt, ist. Je höher das Lumenäquivalent ist, desto effizienter ist eine Lichtquelle.

10

Das Lumen ist eine dem Fachmann geläufige, photometrische lichttechnische Größe, welche den Lichtstrom einer Lichtquelle, der ein Maß für die gesamte von einer Strahlungsquelle ausgesandte sichtbare Strahlung ist, beschreibt. Je größer der Lichtstrom, desto heller erscheint die Lichtquelle dem Beobachter.

15

CIE x und CIE y stehen für die Koordinaten im dem Fachmann geläufigen CIE Normfarbdiagramm (hier Normalbeobachter 1931), mit denen die Farbe einer Lichtquelle beschrieben wird.

20

Alle oben aufgeführten Größen werden nach dem Fachmann geläufigen Methoden aus Emissionsspektren der Lichtquelle berechnet.

25

In diesem Zusammenhang ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäße Verbindungen oder des zuvor beschriebenen erfindungsgemäßen Emissions-konvertierenden Materials in einer Lichtquelle.

30

Besonders bevorzugt ist die Lichtquelle eine LED, insbesondere eine phosphorkonvertierte LED, kurz pc-LED. Hierbei ist es besonders bevorzugt, dass das emissions-konvertierende Material neben dem erfindungsgemäßen Konversionsleuchtstoff mindestens einen weiteren Konversionsleuchtstoff umfasst, insbesondere so, dass die Licht-quelle weißes Licht oder Licht mit einem bestimmten Farbpunkt (Color-on-demand-Prinzip) emittiert. Unter „Color-on-demand-Prinzip“ versteht man

35

die Realisierung von Licht eines bestimmten Farbpunktes mit einer pc-LED unter Einsatz eines oder mehrerer Konversionsleuchtstoffe.

5 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit eine Lichtquelle, die eine Primärlichtquelle und das emissions-konvertierende Material umfasst.

Auch hier ist es insbesondere bevorzugt, dass das Emissions-konvertierende Material neben dem erfindungsgemäßen Konversionsleuchtstoff
10 mindestens einen weiteren Konversionsleuchtstoff umfasst, so dass die Lichtquelle vorzugsweise weißes Licht oder Licht mit einem bestimmten Farbpunkt emittiert.

Die erfindungsgemäße Lichtquelle ist vorzugsweise eine pc-LED. Eine pc-LED enthält in der Regel eine Primärlichtquelle und ein Emissions-konvertierendes Material. Das erfindungsgemäße emissions-konvertierende Material kann hierfür entweder in einem Harz dispergiert (z.B. Epoxy- oder Siliconharz) oder bei geeigneten Größenverhältnissen
15 direkt auf der Primärlichtquelle oder aber von dieser, je nach Anwendung, entfernt angeordnet sein (letztere Anordnung schließt auch die "Remote Phosphor Technology" mit ein).
20

Die Primärlichtquelle kann ein Halbleiterchip, eine lumineszente Lichtquelle, wie ZnO, eine sogenannte TCO (Transparent Conducting Oxide), eine ZnSe oder SiC basierende Anordnung, eine auf einer organischen Licht-emittierenden Schicht basierende Anordnung (OLED) oder eine Plasma- oder Entladungsquelle sein, am stärksten bevorzugt ein Halbleiterchip. Ist die Primärlichtquelle ein Halbleiterchip, so handelt es sich vorzugsweise um ein lumineszentes Indium-Aluminium-Gallium-Nitrid (InAlGa₂N), wie es im Stand der Technik bekannt ist. Dem Fachmann sind
25 mögliche Formen von derartigen Primärlichtquellen bekannt. Weiterhin geeignet sind Laser als Lichtquelle.
30

Das erfindungsgemäße emissions-konvertierende Material kann zum Einsatz in Lichtquellen, insbesondere pc-LEDs, auch in beliebige äußeren
35 Formen wie sphärische Partikel, Plättchen sowie strukturierte Materialien

und Keramiken überführt werden. Diese Formen werden unter dem Begriff "Formkörper" zusammengefasst. Folglich handelt es sich bei den Formkörpern um emissions-konvertierende Formkörper.

- 5 Ein weiterer Erfindungsgegenstand ist eine Beleuchtungseinheit, die mindestens eine erfindungsgemäße Lichtquelle enthält. Solche Beleuchtungseinheiten werden hauptsächlich in Anzeigevorrichtungen, insbesondere Flüssigkristallanzeigevorrichtungen (LC-Display) mit einer Hintergrundbeleuchtung eingesetzt. Daher ist auch eine derartige Anzeigevorrichtung Gegenstand der vorliegenden Erfindung.
- 10

In der erfindungsgemäßen Beleuchtungseinheit erfolgt die optische Ankopplung zwischen dem Emissions-konvertierenden Material und der Primärlichtquelle (insbesondere Halbleiterchips) vorzugsweise durch eine lichtleitende Anordnung. Dadurch ist es möglich, dass an einem zentralen Ort die Primärlichtquelle installiert wird und diese mittels lichtleitender Vorrichtungen, wie beispielsweise lichtleitenden Fasern, an das emissions-konvertierende Material optisch angekoppelt ist. Auf diese Weise lassen sich den Beleuchtungswünschen angepasste Leuchten bestehend aus einem oder mehreren unterschiedlichen Konversionsleuchtstoffen, die zu einem Leuchtschirm angeordnet sein können, und einem Lichtleiter, der an die Primärlichtquelle angekoppelt ist, realisieren. Dadurch ist es möglich, eine starke Primärlichtquelle an einem für die elektrische Installation günstigen Ort zu platzieren und ohne weitere elektrische Verkabelung, nur durch Verlegung von Lichtleitern an beliebigen Orten, Leuchten aus Emissions-konvertierenden Materialien, die an die Lichtleiter gekoppelt sind, zu installieren.

15

20

25

Alle hier beschriebenen Erfindungsvarianten können miteinander Kombiniert werden, solange sich die jeweiligen Ausführungsformen nicht gegenseitig ausschließen. Insbesondere ist es ausgehend von der Lehre dieser Schrift im Rahmen des routinemäßigen Optimierens ein naheliegender Vorgang gerade verschieden hier beschriebene Varianten zu kombinieren um zu einer konkreten besonders bevorzugten Ausführungsform zu gelangen. Die folgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung verdeutlichen und zeigen insbesondere das

30

35

Ergebnis solcher exemplarischer Kombinationen der beschriebenen Erfindungsvarianten. Sie sind jedoch keinesfalls als limitierend zu betrachten, sondern sollen vielmehr zur Verallgemeinerung anregen. Alle Verbindungen oder Komponenten, die in den Zubereitungen verwendet werden können, sind entweder bekannt und käuflich erhältlich oder können nach bekannten Methoden synthetisiert werden. Die in den Beispielen angegebenen Temperaturen gelten immer in °C. Es versteht sich weiterhin von selbst, dass sich sowohl in der Beschreibung als auch in den Beispielen die zugegebenen Mengen der Komponenten in den Zusammensetzungen immer zu insgesamt 100% addieren. Prozentangaben sind immer im gegebenen Zusammenhang zu sehen.

Beispiele**a) $\text{Tb}_{1,998}\text{Eu}_{0,002}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$**

5 1,8684 g (2,498 mmol) Tb_4O_7 , 2,1591 g (15,00 mmol) MoO_3 und 0,0018 g (0,0050 mmol) Eu_2O_3 werden in einem Achatmörser unter Zuhilfenahme von Aceton verrieben. Das Pulver wird getrocknet, in einen Porzellantiegel überführt und zweimal bei 900 °C für 10 h an Luft geheizt.

b) $\text{Tb}_{1,8}\text{Eu}_{0,2}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

10 1,6832 g (2,250 mmol) Tb_4O_7 , 2,1591 g (15,00 mmol) MoO_3 und 0,1760 g (0,5000 mmol) Eu_2O_3 werden in einem Achatmörser unter Zuhilfenahme von Aceton verrieben. Das Pulver wird getrocknet, in einen Porzellantiegel überführt und zweimal bei 900 °C für 10 h an Luft geheizt.

c) $\text{TbEuMo}_3\text{O}_{12}$

15 0,9351 g (1,250 mmol) Tb_4O_7 , 2,1591 g (15,00 mmol) MoO_3 und 0,8800 g (2,500 mmol) Eu_2O_3 werden in einem Achatmörser unter Zuhilfenahme von Aceton verrieben. Das Pulver wird getrocknet, in einen Porzellantiegel
20 überführt und zweimal bei 900 °C für 10 h an Luft geheizt.

d) $\text{Tb}_{1,8}\text{Sm}_{0,2}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

25 1,6823 g (2,250 mmol) Tb_4O_7 , 2,1591 g (15,00 mmol) MoO_3 und 0,1744 g (0,500 mmol) Sm_2O_3 werden in einem Achatmörser unter Zuhilfenahme von Aceton verrieben. Das Pulver wird getrocknet, in einen Porzellantiegel
überführt und zweimal bei 900 °C für 10 h an Luft geheizt.

e) $\text{Tb}_{1,2}\text{Eu}_{0,8}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

30 1,1215 g (1,500 mmol) Tb_4O_7 , 2,1591 g (15,00 mmol) MoO_3 und 0,7038 g (2,000 mmol) Sm_2O_3 werden in einem Achatmörser unter Zuhilfenahme von Aceton verrieben. Das Pulver wird getrocknet, in einen Porzellantiegel
überführt und zweimal bei 900 °C für 10 h an Luft geheizt.

**f) Herstellung einer pc-LED unter Einsatz eines erfindungsgemäß
hergestellten Leuchtstoffs der Zusammensetzung $\text{Tb}_{1,2}\text{Eu}_{0,8}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$:**

35 2 g des Leuchtstoffs mit der Zusammensetzung $\text{Tb}_{1,2}\text{Eu}_{0,8}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ werden

abgewogen, mit 8 g eines optisch transparenten Silikons versetzt und anschließend in einem Planeten-Zentrifugalmischer homogen vermischt, so dass die Leuchtstoffkonzentration in der Gesamtmasse 20 wt. % beträgt. Das so erhaltene Silikon-Leuchtstoff-Gemisch wird mit Hilfe eines automatischen Dispensers auf den Chip einer near-UV Halbleiter-LED aufgebracht und unter Wärmezufuhr ausgehärtet. Die im vorliegenden Beispiel für die LED-Charakterisierung verwendeten near-UV Halbleiter-LEDs weisen eine Emissionswellenlänge von 395 nm auf und werden mit 350 mA Stromstärke betrieben. Die lichttechnische Charakterisierung der LED erfolgt mit einem Spektrometer der Fa. Instrument Systems – Spektrometer CAS 140 und einer damit verbundenen Integrationskugel ISP 250. Charakterisiert wird die LED über die Ermittlung der wellenlängenabhängigen spektralen Leistungsdichte. Das so erhaltene Spektrum des von der LED emittierten Lichts wird zur Berechnung der Farbpunktkoordinaten CIE x und y verwendet.

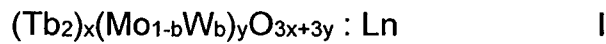
Beschreibung der Figuren

- Fig.1. Röntgendiffraktogramme von $Tb_{2-x}Ln_xMo_3O_{12}$ für Cu K-alpha-Strahlung
- Fig.2. Reflexionsspektren von $Tb_{1,999}Eu_{0,001}Mo_3O_{12}$ gegen $BaSO_4$ als Weißstandard.
- Fig.3. Reflexionsspektren von $Tb_{1,8}Eu_{0,2}Mo_3O_{12}$ gegen $BaSO_4$ als Weißstandard.
- Fig.4. Reflexionsspektren von $TbEuMo_3O_{12}$ gegen $BaSO_4$ als Weißstandard.
- Fig.5. Reflexionsspektrum von $Tb_{1,8}Sm_{0,2}Mo_3O_{12}$ gegen $BaSO_4$ als Weißstandard.
- Fig.6. Anregungsspektren von $Tb_{1,999}Eu_{0,001}Mo_3O_{12}$ ($\lambda_{em} = 615$ nm)
- Fig.7. Anregungsspektren von $Tb_{1,8}Eu_{0,2}Mo_3O_{12}$ ($\lambda_{em} = 615$ nm)
- Fig.8. Anregungsspektren von $TbEuMo_3O_{12}$ ($\lambda_{em} = 615$ nm)
- Fig.9. Anregungsspektrum von $Tb_{1,8}Sm_{0,2}Mo_3O_{12}$ ($\lambda_{em} = 600$ nm)
- Fig.10. Emissionsspektren von $Tb_{1,999}Eu_{0,001}Mo_3O_{12}$ ($\lambda_{ex} = 487,0$ nm)
- Fig.11. Emissionsspektren von $Tb_{1,8}Eu_{0,2}Mo_3O_{12}$ ($\lambda_{ex} = 487,0$ nm)
- Fig.12. Emissionsspektren von $TbEuMo_3O_{12}$ ($\lambda_{ex} = 487,0$ nm)
- Fig.13. Emissionsspektrum von $Tb_{1,8}Sm_{0,2}Mo_3O_{12}$ ($\lambda_{ex} = 487,0$ nm)
- Fig.14. Ausschnitt aus dem CIE 1931 Farbdigramm mit den Farbpunkten von $Tb_{2-x}Eu_xMo_3O_{12}$.
- Fig.15. Gitterkonstanten der Mischkristallreihe des orthorhombischen $Tb_{2-x}Eu_xMo_3O_{12}$.
- Fig.16. LED-Spektrum der in Beispiel f) beschriebenen pc-LED.

Patentansprüche

1. Verbindung der Formel I,

5



worin

Ln Sm^{3+} oder Eu^{3+} ;

10

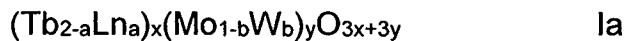
x 1, 2 oder 3 ;

$1 \leq y \leq 8$; und

$0 \leq b < 1$, bedeuten.

15

2. Verbindung nach Anspruch 1 ausgewählt aus der Formel Ia



worin Ln, x, y und b eine der in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und $0,1 \leq a \leq 1$.

20

3. Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie phasenrein vorliegen.

25

4. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, worin $0,2 \leq a \leq 1$.

5. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, worin $0,4 \leq a \leq 1$.

30

6. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, worin Ln gleich Sm^{3+} ist.

7. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, worin x gleich 1 ist.

35

8. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, worin y gleich 3 ist.
- 5 9. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, worin b gleich 0 ist.
- 10 10. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass in einem Schritt a) geeignete Edukte ausgewählt aus Nitriden, und Oxiden oder entsprechenden reaktiven Formen einer Europium- oder Samariumquelle, einer Molybdänquelle und einer Terbiumquelle, sowie gegebenenfalls einer Wolframquelle gemischt werden und das Gemisch in einem Schritt b) thermisch behandelt wird.
- 15 11. Verwendung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 zur teilweisen oder vollständigen Konversion der blauen oder im nahen UV-liegenden Emission in sichtbares Licht einer höheren Wellenlänge.
- 20 12. Emissions-konvertierendes Material umfassend eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 und einen oder mehrere weitere Konversionsleuchtstoffe.
- 25 13. Lichtquelle mit mindestens einer Primärlichtquelle, dadurch gekennzeichnet, dass die Lichtquelle mindestens eine Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 oder ein emissionskonvertierendes Material nach Anspruch 12 enthält.
- 30 14. Beleuchtungseinheit, insbesondere zur Hintergrundbeleuchtung von Anzeigevorrichtungen, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens eine Lichtquelle nach Anspruch 13 enthält.
- 35 15. Anzeigevorrichtung, insbesondere Flüssigkristallanzeigevorrichtung (LC Display), mit einer Hintergrundbeleuchtung, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens eine Beleuchtungseinheit gemäß Anspruch 14 enthält.