



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105637063 B

(45)授权公告日 2018.06.12

(21)申请号 201480055826.6

(22)申请日 2014.10.08

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105637063 A

(43)申请公布日 2016.06.01

(30)优先权数据

102013220315.2 2013.10.08 DE

102013222144.4 2013.10.30 DE

102014102853.8 2014.03.04 DE

102014105589.6 2014.04.17 DE

102014107984.1 2014.06.05 DE

102014108759.3 2014.06.23 DE

102014110058.1 2014.07.17 DE

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.04.08

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2014/071544 2014.10.08

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/052238 DE 2015.04.16

(73)专利权人 欧司朗光电半导体有限公司

地址 德国雷根斯堡

专利权人 欧司朗股份有限公司

(72)发明人 蒂姆·菲德勒 丹尼尔·比希勒

斯特凡·朗格 丽贝卡·勒默尔

弗兰克·耶尔曼 弗劳克·蒂内尔

芭芭拉·胡肯贝格

亚历山大·鲍姆加特纳

韦拉·施特佩尔坎普

诺贝特·伯恩施 崔海玲

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 丁永凡 李建航

(51)Int.Cl.

C09K 11/64(2006.01)

(56)对比文件

WO 2012166841 A1, 2012.12.06,

WO 2012166837 A1, 2012.12.06,

CN 102252247 A, 2011.11.23,

EP 2428544 A1, 2012.03.14, (续)

审查员 刘维舟

权利要求书3页 说明书49页 附图169页

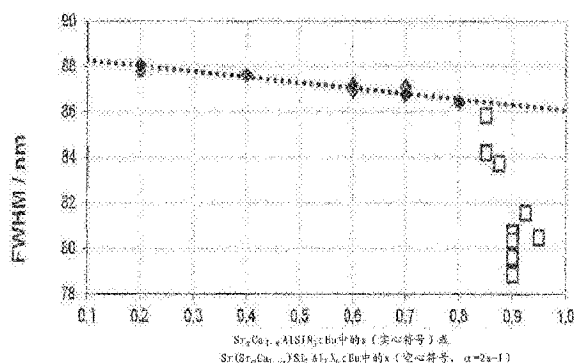
(54)发明名称

发光材料、用于制造发光材料的方法和发光材料的应用

(57)摘要

本发明的实施方式描述一种包含无机物质的发光材料,所述无机物质在其组成中至少包含元素D、元素A1、元素AX、元素SX和元素NX(其中D是一种、两种或多种选自Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm和Yb的元素,A1是一种、两种或多种选自不包含在D中的二价金属的元素,SX是一种、两种或多种选自四价金属的元素,AX是一种、两种或多种选自三价金属的元素,并且NX是一种、两种或多种选自O、N、S、C、Cl、F的元素)并且所述无机物质具有相同的晶体结构、如Sr

($\text{Sr}_{1-\alpha}\text{Ca}_{\alpha}$) $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6$ 。



[转续页]

[接上页]

(56)对比文件

EP 2241607 B1, 2013.03.06,
Hiromu Watanabe et al..Hiromu
Watanabe et al. Synthetic Method and
Luminescence Properties of $\text{SrxCa1-xAlSiN3:Eu}^{2+}$ Mixed Nitride Phosphors.
《Journal of The Electrochemical Society》
.2008, 第155卷

Hiromu Watanabe et al..Crystal
structure and luminescence properties of
 $\text{SrxCa1-xAlSiN3:Eu}^{2+}$ mixed nitride
phosphors.《Journal of Alloys and
Compounds》.2008, 第475卷

Hiromu Watanabe et al..Nitridation of
 AEAlSi for Production of AEAlSiN3:Eu^{2+}
Nitride Phosphors (AE=Ca, Sr).《J. Am.
Ceram. Soc.》.2009, 第92卷

1. 一种包含无机物质的发光材料,所述无机物质在其组成中至少包含元素D、元素A1、元素AX、元素SX和元素NX,其中

- D是一种、两种或多种选自Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、碱金属和Yb的元素,
- A1是一种、两种或多种选自二价金属的不包含在D中的元素,
- SX是一种、两种或多种选自四价金属的元素,
- AX是一种、两种或多种选自三价金属的元素,并且
- NX是一种、两种或多种选自O、N、S、C、Cl、F的元素,并且其中所述无机物质具有与 $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6$ 相同的晶体结构并且以空间群P1、P2、P2₁或者P1₁结晶。

2. 根据权利要求1所述的发光材料,
其中所述无机物质以单斜晶的空间群P2₁结晶。

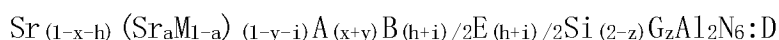
3. 根据权利要求1或2所述的发光材料,
其中所述无机物质通过下列通式描述:



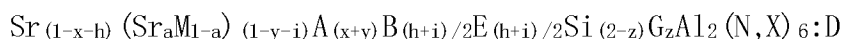
其中 $a+b \leq 1$ 并且 $c+d \leq 1$ 并且其中参数a、b、c、d、e、f和g满足下列条件: $0 \leq a \leq 0.5$; $0 \leq c \leq 0.5$; $0 \leq b \leq 1$; $0 \leq d \leq 1$; $a+c > 0$; $b+d < 2$; $0.1 \leq e \leq 8$; $0.1 \leq f \leq 16$; $0.8(f+4/3e+2/3(b+d)) \leq g$; 并且 $g \leq 1.2(f+4/3e+2/3(b+d))$, 其中能够是 $0 \leq a \leq 0.1$ 并且 $0 \leq c \leq 0.1$ 。

4. 根据权利要求1或2所述的发光材料,所述发光材料具有通式 $\text{A1}(\text{A1}_a\text{M}_{1-a})\text{SX}_2\text{AX}_2\text{NX}_6:\text{D}$, 其中M是不同于A1的二价金属元素并且所述参数a位于0.6和1.0之间。

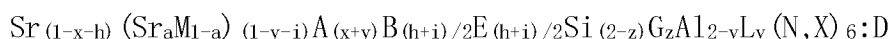
5. 根据权利要求1或2所述的发光材料,所述发光材料具有通式:



或



或



其中

- M单独或组合地选自Ca、Ba、Mg,
- A选自不同于M的二价金属,
- B=三价金属,
- E=一价金属,其中适用
- $-0 \leq x+y \leq 0.4$ 和 $0 \leq h+i \leq 0.4$,
- D=一种、两种或多种选自Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、碱金属和Yb的元素,
- X=O或卤素,
- G=四价元素,所述四价元素替代Si,并且其中适用: $0 \leq z \leq 1$,
- L=三价元素,并且其中适用: $0 \leq v \leq 0.5$ 并且
- a位于0.6和1.0之间。

6. 根据权利要求5所述的发光材料,

其中

- A选自Cu、Zn或其组合物,
- B=La并且

-E=Li, 其中适用

- $0.04 \leq x+y \leq 0.3$ 和 $0.04 \leq h+i \leq 0.3$,

-D选自Eu、Ce、Li、Mn和其组合,

-G=C或Ge, 所述C或Ge替代Si, 并且适用: $0 \leq z \leq 0.5$,

-L=B、Ga或In并且其中适用: $0 \leq v \leq 0.5$ 。

7. 根据权利要求1或2所述的发光材料, 所述发光材料具有通式:

$\text{Sr}_{(1-x)} (\text{Sr}_a \text{M}_{1-a})_{(1-y)} \text{B}_{(x+y)} \text{Si}_{2-(x+y)} \text{Al}_{2+(x+y)} (\text{N}, \text{X})_6 : \text{D}$

-其中

-M单独或组合地选自Ca、Ba、Mg,

-B=三价金属,

-D是一种、两种或多种选自Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、碱金属和Yb的元素,

-X=O或卤素, 并且适用: $0 \leq x+y \leq 0.4$, 并且

-a位于0.6和1.0之间。

8. 根据权利要求7所述的发光材料,

其中

-B=La,

-D选自Eu、Ce、Li、Mn和其组合,

并且适用: $0.04 \leq x+y \leq 0.3$ 。

9. 根据权利要求1或2所述的发光材料, 所述发光材料具有通式 $\text{Sr} (\text{Sr}_a \text{M}_{1-a}) \text{Si}_2 \text{Al}_2 \text{N}_6 : \text{D}$,

其中M选自:Ca、Ba、Zn、Mg, 并且a位于0.6和1.0之间。

10. 根据权利要求9所述的发光材料,

其中a位于0.8和1.0之间。

11. 根据权利要求1或2所述的发光材料, 所述发光材料具有式: $\text{Sr} (\text{Sr}_a \text{Ca}_{1-a}) \text{Si}_2 \text{Al}_2 \text{N}_6 : \text{D}$,

其中D是一种、两种或多种元素, 所述元素分别单独或组合地选自:Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、碱金属和Yb, 并且a位于0.6和1.0之间。

12. 根据权利要求1或2所述的发光材料,

其中D=Eu或D=Eu和一种或多种碱金属。

13. 根据权利要求12所述的发光材料,

其中所述碱金属是Li。

14. 一种发光材料, 所述发光材料具有通式:

$\text{Sr} (\text{Sr}_a \text{M}_{1-a}) \text{Si}_2 \text{Al}_2 (\text{N}, \text{X})_6 : \text{D}, \text{A}, \text{B}, \text{E}, \text{G}, \text{L}$

其中

-M单独或组合地选自Ca、Ba、Mg,

-D是一种、两种或多种选自Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、碱金属和Yb的元素

-A选自不同于M和D的二价金属,

-B=三价金属,

-E=一价金属,

-G=四价元素,

-L=三价元素

-X=O或卤素，

-参数a位于0.6和1.0之间并且其中所述发光材料以空间群P1、P2、**P1**或P2₁结晶。

15. 一种发光材料，所述发光材料具有化学式

$\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{M}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{D}$ ，

其中

-M选自：Ca、Ba、Zn、Mg和/或Li，

-D选自：Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm和Yb，

-参数a位于0.6和1.0之间并且其中所述发光材料以空间群P1、P2、**P1**或P2₁结晶。

16. 根据权利要求15所述的发光材料，

其中D选自Eu和Ce。

17. 根据上述权利要求14或15所述的发光材料，

其中所述参数a位于0.8和1.0之间。

18. 根据权利要求14或15所述的发光材料，其中D的浓度以碱土金属的浓度计占0.1摩尔%至20摩尔%之间。

19. 根据权利要求14或15所述的发光材料，其中D的浓度以碱土金属的浓度计占1摩尔%至10摩尔%之间。

20. 一种用于制备根据权利5至19中任一项所述的发光材料的方法，所述方法具有步骤：

A) 提供Sr、Al、Si和Eu的以及可选地Ca的、作为固体存在的反应物，并且必要时提供元素A、B、E、L和G的反应物，

B) 混合所述反应物，

C) 在惰性气体气氛或在氮氢混合气气氛下将所述反应物加热到至少1500℃并且成形退火饼，并且

D) 将所述退火饼碾碎成发光材料。

发光材料、用于制造发光材料的方法和发光材料的应用

技术领域

[0001] 本发明提出一种发光材料。此外，本发明提出用于制造这种发光材料的方法和这种发光材料的应用。在EP 2 135 920和EP 1 696 016中提出一种发光材料，所述发光材料适合用于在半导体器件、如LED或激光二极管中使用。

发明内容

[0002] 本发明待实现的目的在于，提出一种发光材料，所述发光材料光谱相对窄带地以红色光谱范围发射。

[0003] 此外，通过具有根据本发明的实施例的特征的发光材料、方法和应用来实现所述目的。优选的改进方案是如下描述的主题。

[0004] 通常，根据本发明的发光材料的特征在于，发光材料包含无机物质，所述无机物质在其组成中至少包含元素D、元素A1、元素AX、元素SX和元素NX（其中D是一种、两种或多种选自Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、碱金属（Li、Na、K、Rb、Cs）和Yb的元素，A1是一种、两种或多种选自不包含在D中的二价金属的元素，SX是一种、两种或多种选自四价金属的元素，AX是一种、两种或多种选自三价金属的元素，并且NX是一种、两种或多种选自O、N、S、C、Cl、F的元素）并且所述无机物质具有与Sr (Sr_aCa_{1-a}) Si₂Al₂N₆的相同的晶体结构。

[0005] 发明人确定：相对于常规的发光材料，这种发光材料具有一系列优点，其如下进一步地描述。

[0006] 在下文中，具有“与Sr (Sr_aCa_{1-a}) Si₂Al₂N₆相同的晶体结构”的发光材料限定为如下发光材料，所述发光材料除了空间群P2₁之外也还能够描述成根据国际晶体学表A (International Tables Crystallography A) 的空间群1至3之一、即下列空间群之一：P1、P2、**P1**和其在元素A1-N和Si-N之间的化学键长度从根据特沃尔得解析 (Rietveld-Analyse) 从原子坐标和晶格常数中计算而位于在图22中描述的值的±15%的值之内。根据本发明的另一实施方式，空间群是单斜晶的P2₁。

[0007] 根据本发明的另一实施方式，无机物质能够通过下列通式描述：

[0008] (D_aA1_b) (D_cA1_d) SX_eAX_fNX_g

[0009] 其中a+b≤1并且c+d≤1并且其中参数a、b、c、d、e、f和g满足下列条件：0≤a≤0.5；0≤c≤0.5；0≤b≤1；0≤d≤1；a+c>0；b+d<2；0.1≤e≤8；0.1≤f≤16；0.8(f+4/3e+2/3(b+d))≤g；和g≤1.2(f+4/3e+2/3(b+d))。

[0010] 优选下列关系适用：0≤a≤0.1；0≤c≤0.1；0≤b≤1；0≤d≤1；a+c>0；b+d<2；0.1≤e≤8；0.1≤f≤16；0.8(f+4/3e+2/3(b+d))≤g；和g≤1.2(f+4/3e+2/3(b+d))。

[0011] 根据另一实施方式，发光材料具有化学通式A1 (A1_aM_{1-a}) SX₂AX₂NX₆：D。在此，A1是至少一种二价金属元素、例如Sr，M是其他二价金属元素、例如Ca，SX包含至少一种四价元素、例如Si和/或C，AX包含至少一种三价元素、如Al和/或La并且NX包含至少一种选自N、O、F、Cl的元素。

[0012] 此外，在该化学式中通用元素A1、M、SX、AX和NX能够具有上面已经描述的意义、即D

是一种、两种或多种选自Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、碱金属(Li、Na、K、Rb、Cs)、尤其Li、Tm和Yb的元素,Al是一种、两种或多种选自不包含在D中的二价金属的元素,SX是一种、两种或多种选自四价金属的元素、例如Si、C、Ge、Hf、Zr、Ti,AX是一种、两种或多种选自三价金属的元素、例如Al、La、Ga、In、B,并且NX是一种、两种或多种选自O、N、S、C、Cl、F的元素。

[0013] 在此,参数值a能够位于0.6和1.0之间或位于0.8至1.0之间。此外,能够适用 $a < 1$ 。

[0014] 此外,根据另一实施方式的本发明的主题是通式为 $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{M}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2(\text{N},\text{X})_6:\text{D},\text{A},\text{B},\text{E},\text{G},\text{L}$ 的发光材料,

[0015] 其中对根据本发明的发光材料用元素A、B、E、G和L进行共掺杂并且所述共掺杂物质能够占据主晶格中的位置或间隙位。通用元素X代表例如O或卤素的元素,如果存在晶格中存在已占据间隙位或存在在晶格位上的空位,那么所述元素尤其也用于载流子平衡。

[0016] 在此,金属M单独地或组合地选自Ca、Ba、Mg,A选自与M不同且与另一所采用的掺杂物质D不同的二价金属、例如Cu、Zn或其组合物,B代表三价金属、尤其过渡金属或稀土金属、例如La或Pr,并且Eu代表一价金属、例如Li或其他碱金属,如Cs、Rb、K或Na。G代表四价元素、例如C或Ge,或Hf、Zr、Ti。元素L在此代表三价元素、例如B、Ga或In。

[0017] 该发光材料尤其能够具有下列通式:

[0018] $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{M}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2(\text{N},\text{O})_6:\text{D},\text{A},\text{B},\text{E},\text{G}$

[0019] 在下文中,出于简化的理由同义地使用式 $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{M}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2(\text{N},\text{O})_6:\text{D}$ 或 $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{M}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2(\text{N},\text{O})_6:\text{Eu}$ 、 $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{M}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2(\text{N})_6:\text{D}$ 或 $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{M}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2(\text{N})_6:\text{Eu}$ 代替通式 $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{M}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2(\text{N},\text{O})_6:\text{D},\text{A},\text{B},\text{E},\text{G}$ 。

[0020] 此外,掺杂物质能够占据在根据本发明的发光材料的晶格之内的特定的位置、例如晶格位或间隙位,并且也能够取代发光材料中的现有的元素,使得根据另一实施方式产生下列通式的发光材料:

[0021] $\text{Sr}_{(1-x-h)}(\text{Sr}_a\text{M}_{1-a})_{(1-y-i)}\text{A}_{(x+y)}\text{B}_{(h+i)/2}\text{E}_{(h+i)/2}\text{Si}_{(2-z)}\text{G}_z\text{Al}_{2-v}\text{L}_v(\text{N},\text{X})_6:\text{D}$

[0022] 尤其地,通式能够如下构成:

[0023] $\text{Sr}_{(1-x-h)}(\text{Sr}_a\text{M}_{1-a})_{(1-y-i)}\text{A}_{(x+y)}\text{B}_{(h+i)/2}\text{E}_{(h+i)/2}\text{Si}_{(2-z)}\text{G}_z\text{Al}_2(\text{N})_6:\text{D}$

[0024] 其中金属M和元素A、B和E代表正如上面描述的元素并且其中适用 $0 \leq x+y \leq 0.4$ 、优选 $0 \leq x+y \leq 0.3$ 、更优选 $0.04 \leq x+y \leq 0.3$, $x+y$ 尤其能够是0.2或0.4,此外适用 $0 \leq h+i \leq 0.4$ 、优选 $0 \leq h+i \leq 0.3$ 、更优选 $0.04 \leq h+i \leq 0.3$,其中也能够不存在B,使得 $x=0$ 并且 $y=0$ 。参数 $h+i$ 尤其能够是0.2或0.4,其中也能够不存在B和E,使得适用 $h=0$ 并且 $i=0$ 。在此,二价金属A和/或由相同摩尔份额的三价和一价金属B和E构成的组合能够取代Sr和/或Ca。在此,参数 $x+y$ 、 $h+i$ 和 z 能够彼此独立地选择。此外, x 和 y 和 h 和 i 也能够分别彼此独立地为0。

[0025] G代表四价元素、例如C或Ge,所述四价元素取代Si,其中对于参数 z 适用: $0 \leq z \leq 1$,或 $0 \leq z \leq 0.5$,或 $0.02 \leq z \leq 0.3$,其中 z 尤其能够是0.02或0.4或者能够不存在四价元素,使得 $z=0$ 。元素L的参数 v 能够占据下列值: $0 \leq v \leq 1$,此外 $0 \leq v \leq 0.5$ 。

[0026] 通过A取代Sr和M和/或通过由B和E的组合取代Sr和M能够引起改变在根据本发明的发光材料的CIE色彩空间中的色度坐标,引起改变根据本发明的发光材料的主波长、反射能力、视觉效果 V_s 、热淬灭性能、抗辐射稳定性、水解灵敏度和/或根据本发明的发光材料的FWHM,进而根据本发明的发光材料开启了其他的可能性以适合于专门的应用。

[0027] 通过G取代Si还能够引起发光材料的发射波长的强烈的位移进而能够引起显色指

数(color rendering index)的改进,尤其在深红色的显色性方面的改进。例如与碳的共掺杂物因此提高达到特定的色度坐标的可能性。

[0028] 此外可行的是:四价元素G、例如C也部分地取代根据本发明的发光材料中的N原子,其中G于是作为 G^{4-} 存在,使得得到下列化学通式:

[0029] $Sr(Sr_aM_{1-a})Si_2G_{3z}Al_2(N,X)_{6-4z}:D$ 或

[0030] $Sr(Sr_aM_{1-a})Si_2G_{3z}Al_2N_{6-4z}:D$

[0031] 在发光材料的另一实施方式中, $x+y$ 、 $h+i$ 和/或 z 能够分别=0,其中于是得到下述通式:

[0032] $Sr(Sr_aM_{1-a})Si_{(2-z)}G_zAl_2(N,X)_6:D$ 或

[0033] $Sr(Sr_aM_{1-a})Si_{(2-z)}G_zAl_2N_6:D$

[0034] 对于 $x+y=0$ ($x=0$ 并且 $y=0$)和附加地 $h+i=0$ ($h=0$ 并且 $i=0$)或者当 $z=0$ 并且 $x+y=0$ ($x=0$ 并且 $y=0$)时得到通式:

[0035] $Sr_{(1-h)}(Sr_aM_{1-a})_{(1-i)}B_{(h+i)/2}E_{(h+i)/2}Si_2Al_2(N,X)_6:D$ 或

[0036] $Sr_{(1-h)}(Sr_aM_{1-a})_{(1-i)}B_{(h+i)/2}E_{(h+i)/2}Si_2Al_2(N,X)_6:D$

[0037] 此外,仅仅二价金属A能够取代Sr和M,即不存在B或E或G,使得得到下列通式:

[0038] $Sr_{(1-x)}(Sr_aM_{1-a})_{(1-y)}A_{(x+y)}Si_2Al_2(N,X)_6:D$ 或

[0039] $Sr_{(1-x)}(Sr_aM_{1-a})_{(1-y)}A_{(x+y)}Si_2Al_2N_6:D$

[0040] 此外,在上述式中M优选能够是Ca。

[0041] 根据本发明的发光材料的另一实施方式具有下列通式:

[0042] $Sr_{(1-x)}(Sr_aM_{1-a})_{(1-y)}B_{(x+y)}Si_{2-(x+y)}Al_{2+(x+y)}N_6:D$ 或

[0043] $Sr_{(1-x)}(Sr_aM_{1-a})_{(1-y)}B_{(x+y)}Si_{2-(x+y)}Al_{2+(x+y)}N_6:D$

[0044] 使得Sr和M、以及Si通过三价金属B和Al的组合取代,其中在此也适用: $0 \leq x+y \leq 0.4$ 、优选 $0.04 \leq x+y \leq 0.3$, $x+y$ 尤其能够是0.2。

[0045] 全部上述发光材料具有在蓝色光谱范围中强烈的吸收并且发射红色的次级辐射。此外,这种发光材料具有与 $Sr(Sr_aCa_{1-a})Si_2Al_2N_6$ 相同的晶体结构,因此在空间群 $P1$ 、 $P2$ 、 $P\bar{1}$ 中、尤其在单斜晶的空间群 $P2_1$ 中结晶。

[0046] 本发明的另一实施方式的主题也是上面已经描述的通式的发光材料:

[0047] $Sr_{(1-x-h)}(Sr_aM_{1-a})_{(1-y-i)}A_{(x+y)}B_{(h+i)/2}E_{(h+i)/2}Si_{(2-z)}G_zAl_2N_6:D$

[0048] 或

[0049] $Sr_{(1-x)}(Sr_aM_{1-a})_{(1-y)}B_{(x+y)}Si_{2-(x+y)}G_zAl_{2+(x+y)}N_6:D$

[0050] 其中D是一种、两种或多种选自Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、碱金属、即Li、Na、K、Rb、Cs、优选Li和Yb的元素。D优选选自Eu、Ce、Li、Mn和其组合。活化剂D优选选自Eu、Ce、Mn中的至少一种元素、尤其Eu、Ce或Mn或由Eu、Ce、Li构成的混合物。通过使用最后提到的活化剂,能够尤其良好地调节发光材料在CIE色彩空间中的色度坐标、其主波长 λ_{dom} 、视觉效果Vs、FWHM和在450nm-470nm中的漫反射(Remission)。

[0051] 此外,尤其根据本发明用Eu掺杂的发光材料与碱金属、即Li、Na、K、Rb、Cs、优选Li进行共掺杂是可行的。与碱金属的共掺杂尤其能够引起光谱半高宽FWHM的减小、以及引起关于热淬灭的改进的性能、和视觉效果的改进。

[0052] 根据本发明的另一实施方式,活化剂D是由Eu和一种或多种碱金属、优选Li构成的

组合。这能够引起发射的辐射的FWHM的进一步减小、热淬灭性能和量子效率的改进。

[0053] 具有由Eu和Li构成的组合的所述发光材料的通式能够如下描述：

[0054] $\text{Sr}_{(1-x-h)} (\text{Sr}_a\text{M}_{1-a})_{(1-y-i)} \text{A}_{(x+y)} \text{B}_{(h+i)/2} \text{E}_{(h+i)/2} \text{Si}_{(2-z)} \text{G}_z \text{Al}_2 \text{N}_6 : \text{Eu}, \text{Li}$ 或

[0055] $\text{Sr}_{(1-x)} (\text{Sr}_a\text{M}_{1-a})_{(1-y)} \text{B}_{(x+y)} \text{Si}_{2-(x+y)} \text{Al}_{2+(x+y)} \text{N}_6 : \text{Eu}, \text{Li}$

[0056] 在此可行的是，锂金属离子占据主晶格中的位置和/或存在于间隙位上。载流子平衡能够如下进行，使得调整比例Si:Al，和/或通过O和/或卤素、如F取代部分的N。在阳离子晶格位之内的统计分布的空位也是可行的。由于这个原因，下列通式也适合用于描述根据本发明的具有Eu和Li作为活化剂的发光材料，其中由于概览的理由没有示出附加的元素A、B、E和G，但所述元素原则上能够是存在的：

[0057] $\text{Li}_j \text{Sr}_{(1-j)} (\text{Sr}_a\text{M}_{1-a}) \text{Si}_{(2-j)} \text{Al}_{(2+j)} \text{N}_6 : \text{Eu}$

[0058] $\text{Sr}_{(1-j)} (\text{Sr}_a\text{M}_{1-a}) \text{Li}_j \text{Si}_{(2-j)} \text{Al}_{(2+j)} \text{N}_6 : \text{Eu}$

[0059] $\text{Li}_{2j+2k+2l} \text{Sr}_{1-j} (\text{Sr}_{a-k} \text{M}_{1-a-l}) \text{Si}_2 \text{Al}_2 \text{N}_6 : \text{Eu}$

[0060] $\text{Li}_j \text{Sr}_{1-k} (\text{Sr}_a\text{M}_{1-a})_{1-l} \text{Si}_{2+m} \text{Al}_{2-n} \text{N}_6 : \text{Eu}$

[0061] $\text{Li}_j [\text{Sr}_{(1-j)} (\text{Sr}_a\text{M}_{1-a})]_{1-j} \text{Si}_{2+j} \text{Al}_{2-j} \text{N}_6 : \text{Eu}$

[0062] 对于参数j在此适用： $0 \leq j \leq 0.2$ 、优选 $0 \leq j \leq 0.15$ 、更优选 $0 \leq j \leq 0.15$ 。

[0063] 根据另一实施方式，发光材料具有化学通式 $\text{Sr} (\text{Sr}_a\text{M}_{1-a}) \text{Si}_2 \text{Al}_2 \text{N}_6 : \text{D}$ 。在此，M是Ca和/或Ba。此外，M也能够单独地或组合地选自Ca、Ba、Zn、Mg和/或Li。在这种情况下和上述通式中，a的值能够位于0.6至1.0、优选位于0.8至1.0（边界值除外）。尤其选择a在0.7至0.99、更优选在0.85至0.99，包括边界值。

[0064] 根据本发明的另一实施方式，在此，活化剂D以摩尔%量表示能够存在于0.1%至20摩尔%之间，或0.1%和10%之间，或1摩尔%-10摩尔%，或0.5%至5%，2-5摩尔%或0.8%至3%。在此和在下文中，活化剂、尤其Eu的%数据理解为以碱土金属在相应的发光材料中的摩尔份额计所占的摩尔%数据。

[0065] 活化剂D能够优选选自金属、Eu、Ce、Mn和Li以及其组合。此外，活化剂D能够是Eu、Mn或Ce以及Eu、Ce和Li的组合。

[0066] 随着铕掺杂物质的浓度的提高，在此，根据本发明的发光材料的发射的主波长朝橙色至红色的色彩范围的更高的波长移动（见图58a），其中光致发光的相对强度从0.1摩尔%提高至大约4摩尔%并且然后在铕的活化剂浓度进一步升高的情况下再次下降（见图58b）。关于光致发光的相对强度优选1摩尔%-10摩尔%或2摩尔%-5摩尔%的浓度范围的Eu。相对目测的光致发光强度也很大程度地类似于光致发光的相对强度表现，所述相对目测的光致发光强度同样地随着升高的铕活化剂浓度而增加并且从大约4摩尔%至大约20摩尔%起再次下降（见图58c）。关于目测的光致发光强度，优选的是0.4摩尔%-10摩尔%的Eu或1摩尔%-5摩尔%铕的活化剂浓度。

[0067] 根据至少一个实施方式，发光材料设置用于发射红色的或橙色的光。红色的或橙色的光意味着：发光材料发射具有至少560nm、优选在585nm和640nm之间、尤其在590nm和615nm之间的主波长的辐射，其中包括边界值。

[0068] 主波长尤其是如下波长，所述波长作为CIE标准比色图表的光谱色线与直线的交叉点，其中所述直线始于CIE标准比色图表中的白色点伸展穿过辐射的实际色度坐标。通常，主波长偏离最大强度的波长。与最大强度的波长相比，红色光谱范围中的主波长位于更

小的波长中。

[0069] 根据至少一个实施方式,发光材料具有化学通式 $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{D}$ 。在此,D是至少一种活化元素。D经常由元素Eu和/或还由Ce形成。其他的或附加的活化元素或掺杂物能够分别单独地或组合地选自:Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb和Lu。可行的是,发光材料具有其他元素、例如呈杂质的形式的其他元素,其中所述杂质共计应优选最多占发光材料的重量份额最多0.1千分率或100ppm或10ppm,百万分率。

[0070] 在至少一个实施方式中,发光材料构建用于发射红色光并且优选用于用蓝色光激发。在紫外光谱范围中至在蓝绿色光谱范围中可激发的、发射红色光的发光材料对于制造白色发光二极管是非常重要的。尤其在具有低的色温的发光二极管、所谓的发射暖白色的发光二极管中,和/或在具有高的显色指数的情况下,这种发光材料是必需的。也在大量其他应用中、例如对于显示器背光照明装置,所谓的按需选色应用(Color-On-Demand)或者也对于橙色和红色的完全转换型发光二极管(Vollkonversionsleuchtdiode)中,这种发光材料是必需的。与有机发光二极管、简称OLED组合使用同样是可行的。在此描述的发光材料能够用于这种应用、同样用于激光应用、如所谓的LARP(激光远程磷光体)方法。

[0071] 根据至少一个实施方式,发光材料在粉末衍射图中根据发光材料的组成在用单色的Cu-K α 1-辐射进行辐照时具有在角 2θ 为 36.7° 和 37.0° 之间的反射。所述反射的精确的位置取决于发光材料的化学通式。这种反射的强度、尤其相对于主反射的强度,优选位于至少0.3%或0.5%和/或最多10%或8%或5%或4%。

[0072] 根据至少一个实施方式,发光材料的主波长在至少596nm或598nm处。替选地或附加地,主波长为最多610nm、606nm或604nm。最大强度的波长例如为至少605nm或610nm和/或最多630nm或625nm。

[0073] 根据至少一个实施方式,发光材料具有至少70nm或75nm或78nm的在最大值的一半的高度上的光谱半高宽半高宽、简称FWHM或在一半最大值处的全宽。这种光谱的宽度优选最多位于90nm或87nm或84nm或82nm。

[0074] 根据至少一个实施方式,发光材料在蓝色光谱范围中具有吸收最大值、尤其相对吸收最大值。蓝色光谱范围尤其表示至少400nm和/或最多480nm的波长。例如,吸收最大值位于至少410nm或420nm和/或最多450nm或440nm处。

[0075] 发光材料的光谱特性的上述数值尤其在室温下、即在大约300K下是适用的。

[0076] 此外,提出一种用于制造这种发光材料的方法。发光材料的特征因此也针对该方法公开并且反之亦然。

[0077] 在至少一个实施方式中,方法具有至少下列步骤,优选以给出的顺序的步骤:

[0078] A) 提供Sr、Al、Si和Eu以及可选地Ca的作为固体存在的反应物,

[0079] B) 混合反应物,

[0080] C) 在惰性气体气氛、尤其氮气气氛下或在氮氢混合气气氛下在至少1500℃下加热反应物并且成形退火饼,并且

[0081] D) 将退火饼碾碎成发光材料。

[0082] 根据方法的至少一个实施方式,在例如大气压强下进行至少步骤C) 或者也进行全部步骤。尤其地,方法于是不在高压条件下进行。优选地,大气压强和/或总压强位于0.9bar和1.5bar或0.95bar和1.05bar之间,其中包括边界值。

[0083] 能够将各种纯的金属或者还有具有相应的金属的金属合金用作锶、铝和/或钙的源和反应物。同样地,能够使用所述金属的硅化物、氢化物、氮化物、氮氧化物、卤化物和/或氧化物作为反应物。此外,能够使用所述化合物的混合物。

[0084] 能够使用硅金属化合物、氮化硅、碱土硅化物、硅二酰亚胺或所述化合物的混合物作为用于制备发光材料的硅的源或反应物。优选使用氮化硅和/或金属硅。

[0085] 金属铕、铕合金、氧化铕、氮化铕、氢化铕或卤化铕能够用作Eu的源或反应物。优选使用氧化铕作为铕的反应物。

[0086] 例如能够采用相应的元素,所述元素的硅化物、氢化物、氮化物、氮氧化物、碳酸盐、氢氧化物、卤化物和/或氧化物和由其派生出的化合物、例如水合物作为其他的四价元素G的、例如C的反应物,三价元素B的、例如La的反应物,一价元素E的、例如Li的反应物和不同于D和M的二价元素A的、例如Cu或Zn的反应物。例如能够采用 Mn_2O_3 、CuO、 Zn_3N_2 、 La_2O_3 、 $Li_2B_4O_7$ 和石墨。

[0087] 根据至少一个实施方式,添加熔剂和/或助熔剂以改进结晶度和/或用于支持晶体生长。为此优选考虑氯化物、氟化物、卤化物和/或所使用的碱土金属的含硼化合物。也能够采用由两种或多种熔剂或助溶剂构成的组合。例如下列物质的至少一种尤其用作熔剂或助溶剂:LiF、LiCl、NaF、NaCl、 $SrCl_2$ 、 SrF_2 、 $CaCl_2$ 、 CaF_2 、 $BaCl_2$ 、 BaF_2 、 NH_4Cl 、 NH_4F 、KF、KCl、 MgF_2 、 $MgCl_2$ 、 AlF_3 、 H_3BO_3 、 B_2O_3 、 $Li_2B_4O_7$ 、 $NaBO_2$ 、 $Na_2B_4O_7$ 、 $LiBF_4$ 。还有 NH_4HF_2 、 $NaBF_4$ 、 KBF_4 、 EuF_3 和由其派生出的化合物、例如水合物是适合的。

[0088] 根据至少一个实施方式,根据发光材料的化学通式称重原始物质、尤其Sr、Ca、Al和/或Si的原始物质以及Eu的和必要时其他的四价元素G、例如C,三价元素B、例如La,一价元素E、例如Li和不同于D和M的二价元素A、例如Cu或Zn的原始物质。可行的是:也过量地称重碱土成分Sr、Ca以便补偿在合成期间可能出现的蒸发损失。此外,使用Ba作为碱土成分也是可行的。

[0089] 根据至少一个实施方式,步骤E)紧接着步骤D)。在步骤E)中进行发光材料的进一步退火,也可称作可锻化回火(Tempenn)。退火尤其在至少1500°C的温度下并且优选在氮气气氛或氮氢混合气气氛下进行。氮氢混合气表示由 N_2 和 H_2 构成的混合物。步骤D)和步骤E)中的至少1500°C的温度优选存在至少四小时或六小时。例如在步骤C)和步骤E)中分别处于 $1650^\circ C \pm 50^\circ C$ 的温度。

[0090] 根据本发明的用于制备这种发光材料的方法的一个替选的实施方式,也能够重复步骤C)和D)代替步骤E)。

[0091] 根据至少一个实施方式,反应物混合在球磨机中或在滚筒混合器中进行。在混合过程中能够有利的是:将条件选择成,使得大量能量引入到混合物料中,由此引起反应物的研磨。混合物的借此提高的均匀性和反应性能够对所得出的发光材料的特性产生积极影响。

[0092] 通过有针对性地改变堆积密度或通过改变反应物混合物的积聚,能够减少副相的形成。此外,能够影响粒度分布、粒度形态和/或所得出的发光材料的产率。对此尤其适合的工艺是也利用适合的添加剂进行的造粒和筛选。

[0093] 根据至少一个实施方式,回火尤其在由钨、钼或氮化硼构成的坩埚中进行。回火优选在气密的炉中在氮气气氛中或在氮气/氢气气氛中进行。该气氛能够是流动的或静态的。

此外,碳能够以呈精细散布的形式存在于炉腔中。发光材料的多次回火也是可行的,以便改进或有针对性地影响结晶度或粒度分布。其他优点能够是较低的缺陷密度,结合发光材料的改进的光学特性和/或发光材料更高的稳定性。在多次回火之间,发光材料能够以极其不同的方式处理或能够向发光材料添加物质、如熔剂。

[0094] 对于发光材料的研磨,能够例如使用臼式研磨机、流化床式研磨机或球磨机。在研磨时优选应注意的是:将产生的碎片颗粒的份额保持得尽可能地低,因为所述碎片颗粒能够使发光材料的光学特性变差。

[0095] 发光材料能够附加地被洗涤。为此,发光材料能够在水中或在含水的酸、如盐酸、硝酸、氢氟酸、硫酸、有机酸或所述酸的混合物中洗涤。替选地或附加地,发光材料能够在碱,如氢氧化钠、氢氧化钾、含水的氨水溶液或由其构成的混合物中洗涤。替选地或附加地,在有机溶剂、如丙酮、丙醇和/或苯酚中洗涤是可行的。洗涤优选在研磨之后进行。

[0096] 根据至少一个实施方式,例如通过回火、进一步退火、研磨、筛选和/或洗涤来移除副相、玻璃相或其他杂质并且进而改进发光材料的光学特性。也可行的是:通过这种处理来有针对性地分离或溶解小的发光材料颗粒并且针对应用影响粒度分布。此外,通过这种处理能够有针对性地改变发光材料颗粒的表面,例如从颗粒表面中移除特定的组成部分。这种处理也能够结合随后的处理引起发光材料的改进的稳定性。尤其地,施加保护层是可行的,如这本身原则上是已知的。

[0097] 此外,提出这种发光材料的应用。应用的特征因此也针对方法以及发光材料公开并且反之亦然。

[0098] 在至少一个实施方式中,发光材料在作为辐射源的发光二极管中用作为在发光设备中的第一发光材料。发光二极管包括至少一个在运行中在蓝色和/或UV光谱范围中发射的半导体芯片。发光材料沿着辐射路径设置在半导体芯片的下游。

[0099] 由半导体芯片产生的蓝色光和/或UV光部分地或完全地由发光材料吸收并且转换成具有更大波长的辐射、尤其转换成红色光(例如 $D=Eu$)或橙色光(例如 $D=Ce$)。存在至少一种其他的第二发光材料、尤其还有具有与第一发光材料相同的结构的发光材料是可行的,所述第二发光材料具有不同于第一发光材料的发射并且尤其适合用于产生绿色光和/或黄色光。此外,优选由发光二极管发射混合辐射,该混合辐射包含半导体芯片的蓝色光和发光材料的转换的辐射以及其他发光材料的绿色光和/或黄色光。也能够使用UV辐射代替蓝色光作为初级辐射。

[0100] 除第一发光材料以及必要时第二发光材料之外,在辐射源的光路中也能够存在其他不发光的颗粒、例如漫反射颗粒以及漫射体。

[0101] 在下列实施方案中,描述具有化学式 $Sr(Sr_aCa_{1-a})Si_2Al_2N_6:Eu$ 的根据本发明的新型的发光材料的组成。这相应于根据称重组成的样本的标称组成。然而,实际存在的Si:Al比例能够偏离2:2,这能够通过参数d表达。d的可能值例如位于0和0.1之间,包括边界值。X射线照相区分Si和Al是不可行的。同样可行的是,制成的发光材料包含不同的其他元素,所述不同的其他元素,尤其(但不限于)硼和/或碳和/或氧和/或卤素、例如氟或氯例如经由杂质或助熔剂引入配方混合物中或在合成期间引入。由于各个成分的可能的蒸发也能够引起各个层的统计学上的占据不足。这种效应也不能够或仅难于借助X射线照相分析来检测。

[0102] 因此,据此,在全部实施例, $Sr_{1-e}(Sr_aCa_{1-a})_{1-g}(Si,C)_{2+d}(Al,B)_{2-d}(N,O,F,Cl,C)_6:$

Eu类型的化学式是对实际存在的发光材料的可能的描述。但是出于概览的理由,在下文中在全部实施例中简化地表述为“ $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ ”,各自给出的化学式于是对应于称重组成。

附图说明

[0103] 下面参考附图根据实施例详细阐述在此所描述的发光材料。相同的附图标记在此说明各个附图中的相同的元件。然而在此不示出符合比例的关系,更确切地说,为了更好的理解能够夸张大地示出各个元件。

[0104] 附图示出:

[0105] 图1示出在 x 和FWHM之间的关系,

[0106] 图2-34示出在用蓝色光激发的情况下的在此描述的发光材料或发光材料混合物的特性的示意图以及与现有技术相比,在此描述的发光材料或发光材料混合物的X射线结构分析中的数据,

[0107] 图35a至36b示出在此描述的发光材料的发射光谱和漫反射 (Remission) 光谱,

[0108] 图37示出半导体器件,所述半导体器件用作用于白色光的光源(LED);

[0109] 图38示出具有根据本发明的发光材料的照明单元;

[0110] 图39a和39b示出对于用于制造常规的和根据本发明的发光材料的不同的反应物的以 g 为单位的称重 m 。

[0111] 图40a至44b和45a至45d示出根据本发明的对比实例和实施例的不同LED的发光材料的光通量和辐射功率以及组成以及其相对应的发射光谱和对于初级辐射完全转换成红色的次级辐射的由光谱中导出的数据。

[0112] 图46a至46e和47a至47i示出根据本发明的照明设备的不同的实施例和其光学特性,所述照明适合用于街道照明应用。

[0113] 图48a至48j示出用于背光照明应用的根据本发明的发光设备的实施例和其光学特性。

[0114] 图49a至49g和50a至50e示出用于闪光灯应用的发光设备的不同的对比实例和实施例的实验数据。

[0115] 图51a至51h,和52a至52h和53a至53d示出根据用于具有高CRI的暖白色的普通照明应用的不同的对比实例和实施例的发光设备的实验数据。

[0116] 图54至57示出LARP应用中的根据本发明的对比实例和实施例的不同的LED的发光材料的组成和光产量以及其相对应的发射光谱。

[0117] 图58a至58c示出不同的Eu掺杂物质浓度对主波长的影响,光致发光的相对强度和相对目测的光致发光强度。

[0118] 图59a至59g示出根据本发明的、用Cu、Zn、La和Li共掺杂的发光材料的组成,以及其光谱和X射线衍射图。

[0119] 图60a至60b示出根据本发明的、用碳共掺杂的发光材料的标称组成以及光谱。

[0120] 图61a至61d示出根据本发明的发光材料的标称组成和光谱,所述发光材料掺杂有不同的活化剂,其中包括铕、铈、铉、和铊。

[0121] 图62a至62e示出根据本发明的发光材料的不同的特性和其X射线衍射图,所述发

光材料除铟之外用锂共掺杂。

[0122] 图63至73示出具有根据本发明的发光材料的发光设备30的不同的实施方式的横截面图。

具体实施方式

[0123] 一个实施例的在此描述的发光材料能够如下制备：

[0124] 使用组成结构的元素的二元的氮化物、即 Ca_3N_2 、 Sr_3N_2 、 AlN 和 Si_3N_4 作为用于合成化学通式 $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{D}$ 的发光材料的反应物。因为在此其为强的氧化敏感的和水解敏感的物质，所以在手套箱(Glove-Box)中在具有 $\text{O}_2 < 1\text{ppm}$ 和 $\text{H}_2\text{O} < 1\text{ppm}$ 的 N_2 气氛下操作。附加地，使用 Eu_2O_3 用于用 Eu^{2+} 掺杂。称重进行为，使得在一定程度上在简化的图示中存在下列原子比例： $\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Si}:\text{Al}:\text{Eu} = (1+a):(1-a):2:2:y$ ，其中 y 对应于掺杂度、即通过Eu取代的二价晶格位的份额。附加地添加不同的助熔剂，见上述阐述。反应物混合物在保持上述原子比例的条件下称重为50g-100g的总重。应用其他的总重也是可行的。

[0125] 反应物混合物例如连同 ZrO_2 球一起提供到PET混合容器中并且在手套箱中在滚动台(Rollenbank)上混合6h。紧接着，球从混合物移除并且粉末被转移到封闭的钼坩埚中。所述钼坩埚被置于钨外罩坩埚中，即由钨构成的半圆形的开口管中并且转移到管式炉中。在运行时间期间，具有92.5% N_2 和7.5% H_2 的氮氢混合气流以3l/m穿流管式炉。在管式炉中，混合物以250k/h的速率加热到1650℃，在所述温度下保持4h并且紧接着以250k/h冷却到50℃。产生的退火饼在炉冷却之后取出，用臼式研磨机碾碎并且经由具有31μm筛目大小的筛来筛选。筛分粒度 $< 31\mu\text{m}$ 是所应用的发光材料。

[0126] 可选地能够在筛选之后进一步退火、回火和/或洗涤和/或进行覆层工艺。

[0127] 在图39a和39b中表格式地列出例如以g为单位的称重 m 以及产生的色度坐标 $\text{CIE } x$ 、 $\text{CIE } y$ ，也称作色彩轨迹(color locus)或“色坐标”(chromaticity coordinate)、在用460nm中的蓝色光激发的情况下和在完全吸收蓝色光的情况下的CIE标准比色图表中的各个发光材料的发射光谱。具有 $x \leq 0.8$ 的称重在此表示常规的发光材料，而具有 $x > 0.8$ (对应于 $a > 0.6$)的称重表示根据本发明的发光材料。

[0128] 在图1中示出在 x 和FWHM之间的关系。在图1中，与由体系 $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ 构成的已知的发光材料(实心符号)相比，为根据本发明的新型的发光材料 $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ (空心符号)的实施例示出发射的光谱的半高宽半高宽FWHM与Sr含量的相关性。Sr含量对应于用于 $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ 的参数 a 或用于 $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ 的参数 x ，其中 $a = 2x - 1$ 。参数 a 在图中用 α 表示。对于根据现有技术的发光材料观察到：随着 x 增加，FWHM的变化(虚线)极小。而在 $a > 0.6$ 的Sr含量的情况下，这形式上对应于在已知的发光材料中的 $x > 0.8$ ，根据本发明的新型的发光材料显示出：随着 a 增加，半高宽半高宽FWHM的非常强烈地变化。此外，新型的发光材料的半高宽半高宽显著小于根据现有技术的发光材料的半高宽半高宽。参数 a 因此能够良好地在0.6和1.0之间或在0.8和1.0之间选择，优选不包括边界值。尤其具有如下 a 值的发光材料示出极良好的特性，所述 a 值位于0.64至0.96之间或位于0.82和0.98之间，包括边界值。尤其优选的是如下 a 的范围，所述范围位于0.68和0.92之间或位于0.84和0.96之间，包括边界值。在使用其他结构组成作为Sr、Ca时， a 的值也能够明显更低。

[0129] 在图2中示出不同的发光材料的 λ_{dom} (主波长)和FWHM之间的关系。在此，与由体系

$\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ 构成的已知的发光材料(实心符号)相比,为根据本发明的新型的发光材料 $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ (空心符号)的实施例示出发射的光谱的半高宽FWHM与Sr含量的相关性。Sr含量对应于用于 $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ 的参数a或用于 $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ 的参数x,其中 $a=2x-1$ 。附加地说明由发光材料发射的光谱的主波长 λ_{dom} 以及Eu含量。

[0130] 令人惊讶的是,与 $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ 类型的常规的发光材料相比,根据本发明的发光材料 $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ 在类似的主波长 λ_{dom} 中显示出小得多的半高宽FWHM,其中 $a=0.8$ (这对应于 $x=0.9$)。低得多的半高宽FWHM几乎不与样本的所使用的Eu含量相关。

[0131] 在图3中说明光谱数据的对比。在内量子效率QI和外量子效率QE同时高的情况下(大约为113%,相对于在现有技术中的100%至110%),新类型的发光材料相对于先前已知的发光材料的特征在于:发射的小的半高宽FWHM(位于79至81的范围中,对比在现有技术中的86至88)和极高的视觉效果LER(110%至111%,相对于现有技术中的100%至101%),见图3中表格。此外,说明相对亮度B(大约125%至126%,相对于现有技术中的大约100%至111%)。为了计算外量子效率QE,考虑450nm至470nm范围中的漫反射的平均值,测量在压制的粉末片中在460nm的激发波长处进行。此外,说明色度坐标的分量x和y。

[0132] 在图4中对比不同体系的LED效率。其示出不同的发射暖白色光的发光二极管、简称LED的相对转换效率。分别使用由发射绿色光和红色光的两种发光材料构成的混合物,其中发射绿色光的发光材料G保持不变(掺杂有Ce的这种发光材料、尤其石榴石本身是已知的)并且红色发射的发光材料R以及改变。在横坐标轴上,针对四种不同的发光材料说明发射红色光的发光材料R的类型。纵坐标轴说明相对效率E。发光材料的激发借助具有446nm的主波长的蓝色发射的半导体芯片进行。

[0133] 全部发光材料混合物调节为,使得在CIE标准比色图表中色度坐标达到接近具有大约2700K的相关色温CCT的普朗克轨迹(Planck)。全部测量的LED的显色指数CRI位于 80 ± 1 。全部使用的红色发光材料R示出大约 $600.5\text{nm} \pm 1\text{nm}$ 的类似的主波长。

[0134] 如图4中示出的发光材料混合物的其他数据能够从图5中的表格中得出。附加说明的是,相对效率E(rel.Eff.)、发光材料浓度c(发光材料phosphor浓度)以及绿色发光材料G和红色发光材料R的量比V(绿色/红色比)。

[0135] 在图6中示出产生暖白色光的不同的LED的显色指数和转换效率的对比。分别使用由两种发光材料构成的混合物,其中绿色发光材料G保持恒定并且红色发光材料R已经改变,类似于图5中的表格。全部发光材料混合物调节为,使得色度坐标达到接近具有大约2700K的相关色温CCT的普朗克轨迹。与具有碱土位处的仅80%Sr(1113-Calsin类型)或甚至更少Sr份额(258-次氨基硅酸盐类型)的先前已知的红色发光材料的LED相比,具有碱土位(Erdalkaliplatz)处的(右侧示出)总计90%Sr的新型发光材料的、产生暖白色光的LED的相对转换效率E(左侧的纵坐标),其相对大小通过图6中的柱示出,显示出显著更高的效率(大约6%,相对于258-氮化物)并且同时显示出改进的显色性CRI(右侧纵坐标,显色指数表示为黑色菱形)。

[0136] 出自图6的LED测量的其他数据从图7中的表格中得出,类似于图5中的表格。在此,在大约2700K的相关色温CCT中的具有碱土位处的总计90%Sr份额的新的红色发光材料(连同绿色的石榴石发光材料)的、产生暖白色光的LED的效率E(相对效率)也明显更高并且

还能够实现提高的显色指数CRI。

[0137] 由新型材料体系构成的红色发光材料进行水解测试,以便评估发光材料相对于空气湿度的抗老化稳定性,见图8。详细地,由材料体系 $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ 构成的红色发光材料和根据本发明的新型的发光材料 $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ 的实施例进行水解测试,以便评估发光材料相对于空气湿度的抗老化稳定性。为此,发光材料粉末在130℃和100%相对空气湿度下贮存40h。在这种处理之前和在这种处理之后都测量发光材料在蓝色光谱范围(450nm-470nm)中的相对吸收A作为纵坐标。在蓝色光谱范围中吸收能力的减少视作发光材料相对于水解的稳定性的度量、即在存在水时发光材料的分解。根据图8随着Sr含量的增加,对于由已知体系 $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ 构成的发光材料,观察到水解灵敏度的强烈增加(实心菱形)。然而,令人惊讶的是,具有 $a=0.8$ 的新型的发光材料($\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$) (形式上作为 $x=0.9$ 对应于在图中的90% Sr)与具有80% Sr份额($x=0.8$)的先前已知的 $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ -发光材料相比更加水解稳定(空心菱形)。

[0138] 在图9中研究新型发光材料的湿度稳定性。

[0139] 为了改进根据本发明的新型的发光材料相对于水解的稳定性,在合成之后,发光材料的样品用惰性材料(SiO_2)覆层。未处理的和后续覆层的样本进行水解测试,以便评估发光材料相对于空气湿度的抗老化稳定性。为此,发光材料粉末在130℃和100%相对空气湿度下贮存48h-56h。在这种处理之前和在这种处理之后都测量发光材料在蓝色光谱范围(450nm-470nm)中的吸收和量子效率。在降解测试之前和在降解测试之后,相对转换效率的变化(从450nm-470nm光谱范围中的吸收和量子效率中计算出)作为发光材料相对于水解的稳定性的度量(在水存在下发光材料的分解)。覆层明显改进了稳定性。

[0140] 在图10a和10b中示出不同发光材料的扫描电子显微照片(REM-Aufnahmen)。

[0141] 图像以不同的放大率示出降解过程之前和在降解过程之后的未覆层的发光材料的扫描电子显微照片。所示出的是具有组成 $\text{Sr}(\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:1.2\%\text{Eu}$ 的新型的发光材料的实施例。在降解测试之后的样本的扫描电子显微照片上能够识别出各个发光材料粒的裂纹形成。

[0142] 在图11a和11b中示出不同发光材料的扫描电子显微照片。

[0143] 图像以不同的放大率示出在降解过程之前和在降解过程之后的覆层的发光材料的扫描电子显微照片。所示出的是具有组成 $\text{Sr}(\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:1.2\%\text{Eu}$ 的新型的发光材料的实施例。在降解测试之后的样本的扫描电子显微照片上不能够识别出发光材料粒的裂纹形成。

[0144] 在图12中示出两种红色发光材料相互对比的温度猝灭表现、英文thermal quenching。这两种发光材料都具有大约600nm主波长的类似的发射色彩。令人惊讶的是,与由已知的体系 $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ 、在该处Eu含量为0.6% (空心菱形)构成的参考发光材料相比,尽管Eu含量(0.8%)较高,但根据本发明的、具有 $a=0.8$ 的新型的发光材料 $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ (实心菱形)随着温度升高显示出发射强度I (纵坐标)的更小的减少。在图13中示出由体系1113-Calsin构成的先前已知的发光材料的相对的外量子效率QE。该数据从EP 2 135 920中得出。在那报告了关于这种由体系 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$ 构成的发光材料(在下文中称作Calsin):随着活化剂含量增加(>0.8% Eu),转换效率停滞。

[0145] 类似的表现对于SCASN也是已知的。具有80% Sr含量的、由 $(\text{Sr},\text{Ca})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ 体系

构成的所描述的发光材料显示出发光信号的相对发射强度与活化剂含量的强的相关性。这种表现例如在H.Watanabe et al., J. Electrochem. Soc., 2008, 155 (3), F31-F36中描述。在图14中示出该表现。与纯的CaIn相反(参见图13), 光致发光强度从大约0.8%Eu的值起并且对于SCASN甚至更强烈地下降并且仅还达到最大值的60%。

[0146] 类似的表现也在US 8 274 215中描述。在至少1% ($x=0.01$) 的Eu含量的情况下, 发光信号减弱或几乎停滞(Sr含量: 80%)。图15示出从中绘制的附图(在该处为图15B)。US 8274 215的发明人对此注意到: 随着Eu含量的增加(直至值 $x=0.01$), 光致发光的强度增强, 此后所述光致发光的强度保持不变或下降。

[0147] 与此相反, 图16对于新型发光材料示出发射强度I作为掺杂物Eu作为活化剂的函数, 所述活化剂取代碱土份额。在此, Eu含量以%说明。新型发光材料(在横坐标中说明) 令人惊讶地显示出与现有技术明显不同的性能。随着Eu含量的增加, 发射强度I也在Eu含量明显超过1%时显著增加, 更确切地说甚至近似线性地增加。这种特性为应用提供各种技术上的优点。属于其的是: 相对低的发光材料需求和具有相对大的x的色度坐标、理解为第一CIE分量还有高的主波长 λ_{dom} (λ_{dom}) 的可能性。随着活化剂含量Eu的增加(以%示出为参数y) 发光信号近似线性地朝更大的波长移动。由此, 例如能够提高发射暖白色光的LED的显色指数CRI, 也见本申请中其他实例。

[0148] 在图17中示出用Eu掺杂的程度对发射波长的影响, 其作为 λ_{dom} (以nm表示) 示出。对于新型发光材料, 随着活化剂含量y的增加, 发光信号近似线性地朝更大的波长移动。由此, 例如能够提高发射暖白色光的LED的显色指数CRI, 也见本申请中其他相应的LED实例。

[0149] 为了确定根据本发明的新型的发光材料的结构, 在光学显微镜下选出新型的发光材料的晶体并且准备用于衍射学研究。测量在具有旋转阳极和CCD检测器的布鲁克D8Venture (Bruker D8Venture) 上进行。结果的总结(重要的品质因数和精修的基本参数) 存在于图21的表格中。对采集的衍射图根据其消光条件非常准确地研究。能够识别到从氮化铝(纤锌矿型结构类型) 派生出的结构作为基本样品, 所述结构能够以空间群 $P2_1$ 描述。

[0150] 数据组的精修和求解借助程序包JANA2006 (Petricek, V., Dusek, M. & Palatinus, L. (2006). Jana2006. The crystallographic computing system. Institute of Physics, Praha, Czech Republic.) 进行。精修非常良好地实现, 具有下述限制: 因为Si和Al不能够用X射线学区分, 所以全部Si位置和Al位置用Si:Al=1:1的已称重的占据 (Besetzung) 和Si和Al的唯一的占位度因数细分。此外, 全部N原子和全部碱土原子连同占位度因数一起描述。全部其他参数(例如原子层参数) 自由地细分。在下文中详细讨论这些单晶学的研究的结果。

[0151] 图18示出在不同的发光的氮化物和氮化铝之间的晶体学关联。全系列的已知的、作为发光材料使用的氮化物能够由具有纤锌矿型结构的氮化铝派生出。由于这些基础结构上的同族, 这些化合物的衍射图(主要是X射线衍射图) 也经常第一眼看去类似。然而, 以明显突出的细节显示出区别。结构能够显著不同, 如在图18中对于不同的化合物的单胞的衍生物示例性示出。

[0152] 在图20a至20c中对于新型的结构Sr (Sr_aCa_{1-a}) $Si_2Al_2N_6$ (掺杂对于这些基本的考虑是无关紧要的) 示出: 为何所述结构必须明确地以空间群 $P2_1$ 描述以及为何所述结构不能够以两个上面列举的其他的空间群的任一个表述。

[0153] 根据图20研究对于新型发光材料 $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6$ 在倒易空间中的单晶衍射数据。图20a是在具有观察方向 $[\text{h}01]$ 的倒易空间中新型发光材料的示图。准六边形的基础结构能够清楚可见。

[0154] 图20b是在具有观察方向 $[0\text{k}1]$ 的倒易空间中的新型发光材料的视图。圈出的反射是空间群 $\text{Pna}21$ 中应存在的反射的实例。由于不同的晶体学的空间群的消光条件,在所述空间群 $\text{Pna}21$ 中的描述排除所述反射的出现。新型的发光材料因此能够不具有与例如 MgSiN_2 或 MnSiN_2 相同的结构。

[0155] 最后,图20c是在具有观察方向 $[\text{h}11]$ 的倒易空间中的新型发光材料的图示。圈出的反射是在空间群 $\text{Cmc}21$ 中应存在的反射的实例。在空间群 $\text{Cmc}21$ 中的描述排除所述反射的明显可见的出现。新型的发光材料因此不能够具有与例如 $(\text{Ca},\text{Sr})\text{AlSiN}_3$ 、 LiSi_2N_3 、 NaSi_2N_3 相同的结构。

[0156] 图19示出关于类似的组成(空间群 $\text{Cmc}21$, NaSiO_3 -结构类型)的氮化物的文献中已知的结构数据的概览。

[0157] 在图21中详细地示出新型的结构 $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6$ 的单晶衍射学的解决方案。在那说明晶格参数、公式单位、用于研究所使用的辐射源、反射、倒易空间的测量的片段和其他数据。

[0158] 在图22中详细地示出在新型的结构 $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6$ 中的原子间距。与类似组成的氮化物、例如 SrAlSiN_3 (ICSD 419410)、 CaAlSiN_3 (ICSD 161796) 或 $(\text{Sr},\text{Ca})\text{AlSiN}_3$ (ICSD 163203) (参见其他实例的图19的表格) 直接对比能够注意到:存在碱土原子Sr和Cr的稍微更大的和稍微更小的邻近区域。在 SrAlSiN_3 、 CaAlSiN_3 和 $(\text{Sr},\text{Ca})\text{AlSiN}_3$ 中,对于碱土原子仅存在具有267pm平均Sr-N间距的5重配位的位置。在根据本发明的新型的结构 $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6$ 中Sr1形成具有272pm的平均Sr1-N间距的6重配位的邻近区域,Sr2/Ca2构成具有264pm的平均Sr2/Ca2-N间距的5重配位。

[0159] 在图23中与先前已知的 $\text{SrAlSiN}_3:\text{Eu}$ (右侧) 的相应的数据对比地示出新型化合物 $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6$ 的晶体学数据和位置参数(根据单晶学)。晶体体系和空间群明显不同。

[0160] 根据图24阐述新型发光材料 $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6$ 的结构。图24a示出对 $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6$ 的层的观察。层由氮化铝派生出。与氮化铝相比缺少个别的四面体,所述四面体通过碱土离子取代。四面体相对于氮化铝明显变形。然而,全部的键长和角度类似于在其他次氮基硅酸盐中的情况。图20b从方向 $[010]$ 示出根据本发明的发光材料 $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6$ 。能够明显识别出 $(\text{Si}/\text{Al})\text{N}_4$ -四面体的3D-空间网络。在a-c-平面中伸展以b方向(未示出)结合至空间网络的层。纯的Sr-位置(表示为白色圆)或Sr/Ca混合占据的位置(表示为黑色圆)分别以层的方式嵌入层之间。为了对比,图24c从方向 $[010]$ 示出 $(\text{Sr}_{0.846}\text{Ca}_{0.211})\text{AlSiN}_3$ (ICSD 163203) 的文献中已知的结构。在此混合占据全部的Sr/Ca-位置(黑色)。不存在任何纯的Sr位置。

[0161] 例如对照SCASN的结构(参见图24c),在根据本发明的新型的发光材料 $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ 中,在以Sr/Ca混合占据的和单独以Sr完全占据的位置中的这种失序(Ausordnung)是有利的,其中对于活化剂原子(掺杂)仅提供混合占据的位置,这引起发射的展宽和更强烈的猝灭特性,所述发射的确基于在活化剂和围绕的主晶格之间的相互作用

用。相反,根据本发明的结构 $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6$ 为活化剂、在此优选Eu提供失序的Sr-位置,而没有无序进而没有相关的缺点。改进的发光特性能够以这种结构不受拘束地解释。根据所述的模型介绍,Eu主要仅占据纯的Sr-平面,而倾向于更少的混合平面。

[0162] 基于图24b,通过例如混合层(部分地)通过纯的Sr连同混合占据分裂成具有不同占据的平面,发光材料也能够具有对应于国际晶体学表的空间群1至3、即表示为空间群 $P\bar{1}$ 、 $P2_1$ 的较低的对称性。

[0163] 在图25和图26中进行晶体学的评估。图25示出根据本发明的、具有称重组成为 $\text{Sr}(\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ 的新型的发光材料的实施例样品TF162bG/12的X射线粉末衍射图的Rietveld精修(Rietveld-Verfeinerung)。衍射图能够用 $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6$ 的根据单晶X射线结构分析得出的结构模型极好地描述($R_{\text{profil}} 7\%$, $R_{\text{bragg}} 6\%$)。

[0164] 图26放大地示出TF162bG/12的X射线粉末衍射图的Rietveld精修的一部分。用箭头标记的反射是 $\text{Sr}(\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ 的反射的实例,所述反射能够存在于空间群 $P2_1$ 和与空间群 $P1$ 不同的较低对称性的空间群。这种反射的出现明确排除了将新型发光材料描述成其他氮化铝同族的次氨基硅酸盐的发光材料的较高对称性的空间群 $\text{Cmc}21$ 和 $\text{Pna}21$ 。

[0165] 图27/28和图29/30和31/32和图33/34示例性示出其他实施例的X射线粉末衍射图的另外的Rietveld精修、如在图表中分别说明的那样,其分别具有特征性的部分。

[0166] 图35a和b与已知的发光材料对比地示出根据本发明的发光材料的发射表现和吸收表现。

[0167] 在图35a中示出发射光谱并且在图35b中与由具有类似的主波长 λ_{dom} ($\lambda_{\text{dom}} \approx 600\text{nm}$)的体系 $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ 构成的已知的发光材料对比地示出具有 $a=0.8$ 和 $0.8\%\text{Eu}$ 的新型的发光材料 $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ 的实施例的漫反射光谱。相对于强度 I 和漫反射 R 绘制出波长 λ 。发射光谱示出具有 $a=0.8$ 的新型的发光材料 $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ 的出乎意料的窄的光谱发射。同时,具有 $a=0.8$ 的新型的发光材料 $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ 的特征在于强烈的吸收,见图35b。在此,吸收得出近似为 $1-R$ 。

[0168] 与已知的发光材料相比,图36a和b示出其他根据本发明的发光材料的发射表现和吸收表现。

[0169] 在图36a中示出发射光谱并且在图36b中以与由具有类似的主波长 λ_{dom} ($\lambda_{\text{dom}} \approx 602\text{nm}-603\text{nm}$)的体系 $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ 构成的已知的发光材料对比示出具有 $a=0.8$ 和 $1.2\%\text{Eu}$ 的新型的发光材料 $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ 的实施例的漫反射光谱。相对于强度 I 和漫反射 R 绘制出波长 λ 。发射光谱示出具有 $a=0.8$ 的新型的发光材料 $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ 的出乎意料的窄的光谱发射。同时,具有 $a=0.8$ 的新型的发光材料 $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ 的特征在于强烈的吸收,见图36b。在此,吸收得出近似为 $1-R$ 。

[0170] 在此描述的、新型发光材料尤其提供下列优点:

[0171] -在相同的主波长的情况下,发射的较低的半高宽半高宽进而与之相关的较高的视觉效果,

[0172] -在量子效率和转换效率同时高的情况下实现具有 $>0.8\%$ 的Eu的较高的活化剂浓度的可能性,进而随之带来在LED应用中较低的发光材料需求和简化的可处理性,

[0173] -与具有低的Sr含量的常规 $(\text{Sr},\text{Ca})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ 对比,相对于湿度改进的抗老化稳定性,和

[0174] -改进的温度稳定性。

[0175] 图37示出用作用于白色光的光源(LED)的半导体器件。例如类似如在US 5 998 925中描述的结构用于使用在白色LED连同GaInN-芯片中。在图37中明确地示出用于白色光的这种LED的结构。光源、用于初级辐射的辐射源是能够发射在UV波长范围和/或蓝色波长范围中的初级辐射的半导体器件。例如能够使用具有第一电端子和第二电端子2、3的、具有460nm峰值发射波长的InGaN类型的半导体器件(芯片1)作为辐射源,所述半导体器件在凹部9的范围中嵌入到不透光的基本壳体8中。端子中的一个端子3经由键合线14与芯片1连接。凹部具有壁17,所述壁用作为用于芯片1的蓝色的初级辐射的反射器。凹部9用囊封料5填充,所述囊封料包含囊封料和发光材料颜料6(少于50重量%)作为主要组成部分。此外,其他小的份额例如分摊给甲基醚和硅溶胶。发光材料颜料是由不同的在此描述的发光材料混合构成的混合物,所述发光材料混合物也包含根据本发明的发光材料、例如LuAG:Ce-颜料和新型发光材料的颜料。

[0176] 通常,在发射UV辐射的LED芯片中,使用由至少三种不同的发光材料(蓝色发射的发光材料、例如BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺或(Ba,Sr,Ca)₅(PO₄)₃Cl:Eu²⁺连同绿色黄色发射的发光材料、例如在此描述的石榴石发光材料的、例如根据本发明的橙色红色发射的发光材料)构成的发光材料混合物作为辐射源,并且在发射蓝色光的LED芯片中使用具有至少两种不同的发光材料(绿色黄色的发光材料、例如在此描述的石榴石发光材料中的一种和例如根据本发明的、橙色红色发射的发光材料)的发光材料混合物作为辐射源。

[0177] 在图38中示出作为照明单元的面发光体20中的一部分。所述面发光体由共同的载体21组成,在所述载体上粘贴方形的壳体的壳体22。其表面设有共同的覆盖件23。方形的壳体占据凹陷部,在所述凹陷部中安装各个半导体器件24。所述半导体器件是UV发射的和/或发射蓝色光作为初级辐射的、具有380nm的峰值发射的发光二极管。转换成白色光借助转换层或层25进行,其中所述转换层类似地如在图37中描述的那样直接设置在单个LED的浇注树脂中,其中所述层25安置在全部UV辐射可进入的面上(尤其是陶瓷的面或板)。底部部件的、覆盖件的和壳体的侧壁的位于内部的表面属于所述UV辐射可进入的面。转换层25在发射UV光的LED的情况下包括三种发光材料,所述发光材料在使用根据本发明的发光材料的条件下在红色橙色光谱范围中、在黄色绿色光谱范围中和在蓝色光谱范围中发射。如果LED作为辐射源能够发射蓝色辐射作为初级辐射,如上述已经描述的那样,在发光材料混合物中也仅存在两种不同的、即绿色黄色和橙色红色发射的发光材料。

[0178] 在本发明的一系列其他实施例中,常规的发射蓝色光的InGaN-LED设有常规的硅酮囊封料,在硅酮囊封料中嵌入不同量的不同的根据本发明的发光材料或常规的发光材料作为对比实例。在此,根据本发明的发光材料尤其应当部分地连同其他发光材料一起用于将蓝色初级光色彩转换成在红色的波长范围或黄色的波长范围或黄色橙色的波长范围中。这种发光材料在此还能够还用于将初级辐射源的初级光完全转换成红色波长范围或黄色波长范围或黄色橙色波长范围。

[0179] 替代地,代替LED、如InGaN-LED,也能够使用有机发光设备(OLED)用作初级辐射源,所述有机发光设备包括有机半导体层的层堆,所述有机半导体层设置在阳极和阴极之间。在这种情况下,电极的至少一个必须对于由OLED产生的辐射是透明的,其中根据本发明的发光材料于是能够沿辐射的光路设置在透明的电极之上。

[0180] 完全转换红色的实施例:

[0181] 图40a中的表格在此示出蓝色发射的LED的主波长(λ_{dom} (蓝色LED))、使用的根据本发明的发光材料和常规的发光材料的化学式以及其在囊封料中的浓度(以整个囊封料的重量百分比计)、CIE色彩空间中的转换的次级辐射的x色度坐标和y色度坐标以及分别相对于没有囊封的LED的值 Φ_e (未囊封)的已囊封的LED的辐射功率 Φ_e (囊封)和产生的光通量 Φ_v (囊封)(分别相对于对比实例来说明)。全部其他表格同样地包含所述参数和必要时其他参数,例如在LED的囊封料中混合两种不同的发光材料时的混合比例。

[0182] 从图40a中的该表格中能够单义地得出:在红色橙色范围中(x-CIE色坐标和y-CIE色坐标)在色度坐标非常类似的情况下,与根据对比实例1的常规的发光材料相比,根据实施例1的根据本发明的发光材料具有更高的光通量还有更高的辐射功率。这也能够从图40b的所属的发射光谱中得出,其中能够明显识别的是:与对比实例1的LED相比,实施例1具有更高的光强度。

[0183] 在图41a的该表格中又将蓝色发射的LED的辐射功率和光通量与LED的常规的CaAlSiN₃发光材料(对比实例2,根据欧洲专利申请EP 1 696016A1的发光材料进行)的辐射功率和光通量相对比,根据本发明的发光材料的实施方式引入到所述LED的硅酮囊封料中(实施例2)。由于根据本发明的发光材料的良好稳定性,与CaAlSiN₃发光材料相比,该根据本发明的发光材料也能够使用更高份额的活化剂掺杂物质(在当前情况下5%),其中相应的色度坐标仅能够借助极低的Eu-掺杂(在当前情况下0.4%)来达到。从图41a的表格中能够再次得出:在红色的色彩空间中,这两个LED的色度坐标类似的情况下,具有根据本发明的发光材料的LED具有更高的光通量和更高的辐射功率。这同样能够从图41b的发射光谱中得出,其中对比实例2的发射光谱与实施例2的发射光谱相对比。

[0184] 在欧洲专利申请EP 1 696 016 A1中描述的第二发光材料尤其为具有元素M、A、D、E、和X的发光材料,其中M选自Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、和Yb中的一种或多种元素,A选自与M不同的二价金属元素中的一种或多种元素,D选自四价金属元素中的一种或多种元素,E选自三价金属元素中的一种或多种元素,X选自O、N和F中的一种或多种元素,并且其中发光材料具有与CaAlSiN₃相同的晶体结构。

[0185] 此外,也还能够使用通式为 $(M_{1-x}Eu)_x(Al, Q)(Si, Y)N_3$ 的发光材料作为第二发光材料,其中M=Ca、Sr,单独地或组合地或以与其他二价和/或单价的元素、例如Li组合的方式,Q=不同于Al³⁺的三价阳离子,Y=不同于Si⁴⁺的其他的四价阳离子,N³⁻能够部分地通过O²⁻、F⁻、Cl⁻、Br⁻、C⁴⁻取代。

[0186] 在图42a的表格中,将实施例3和对比实例3对比。在实施例3中又使用常规的CaAlSiN₃发光材料CaAlSi(N, O)₃:Eu(0.4%)作为第一发光材料,其中在囊封料中引入另一实施方式的根据本发明的发光材料附加地作为第二发光材料。在当前的情况下,CaAlSiN₃发光材料能够用于吸收由根据本发明的发光材料转换的次级辐射的短波份额并且用于转换成具有相对于输出光更长的波长的红色光。这种方案具有的优点是:与波长特定的过滤相反,辐射不仅被吸收,而且由于在发光材料中转换而再次放射,这引起LED的辐射功率的提高。从表格能够又能够得出:在CIE色彩空间中的类似的色度坐标中,实施例3的辐射功率和光通量相对于对比实例3的辐射功率和光通量强烈增加。这同样能够从图42b的发射光谱中得出。

[0187] 类似于实施例3,也在实施例4中使用常规的CaAlSiN₃发光材料,所述实施例4与在图43a的表格中的对比实例4相对比,所述常规的CaAlSiN₃发光材料吸收由根据本发明的发光材料转换的光的短波的份额并且再次作为更高波长的红色光放射。在图43b中的相应的发射光谱和该表格也示出,在类似的色度坐标的情况下,与具有常规的发光材料的LED相比,具有根据本发明的发光材料的LED具有更高的光通量和更高的辐射功率。

[0188] 在图44a的表格中,两个实施例5和6与对比实例5对比。在全部LED中,蓝色的初级辐射转换成橙色的次级辐射,其中在对比实例5中仅仅使用常规的发光材料并且在实施例5和6中分别使用具有铈活化的钇铝石榴石发光材料的根据本发明的发光材料的不同实施方式。该表格还有所属的发射光谱能够从图44b中得出:具有包含根据本发明的发光材料的发光材料的组合的LED比具有常规的发光材料的LED具有更高的光通量和更高的辐射功率。

[0189] 在下文中应描述另一根据本发明的发光设备,其中在放射初级辐射的辐射源、例如蓝色的LED的囊封料中存在不同量的具有高的铈浓度作为掺杂物质的根据本发明的发光材料。这种发光设备够例也能如用于将辐射源的初级辐射完全转换成例如在红色、或黄色或黄色橙色的波长范围中的次级辐射。根据本发明的发光设备尤其根据本发明的特定的实施方式作为放射初级光的辐射源能够具有主波长为300nm-500nm、优选400nm-500nm、更优选420nm-470nm的蓝色的LED,以及通式为Sr (Sr_aM_{1-a}) Si₂Al₂N₆:D的根据本发明的发光材料,其中M选自:Ca、Ba、Zn、Mg、优选Ca,并且D优选Eu,并且其中铈浓度能够是≥6摩尔%、更优选≥8摩尔%。所述辐射源的发射的辐射在此能够具有半高宽FWHM≤90nm、优选≤85nm和主波长≥607nm、优选≥609nm。

[0190] 图45a的表格示出根据本发明的发光设备的不同的实施例,其中不同浓度的根据本发明的发光材料引入具有标准硅酮囊封料的常规的蓝色InGaN-LED的囊封料中。尽管铈浓度高,图45b在此示出:发射的辐射的半高宽FWHM随着铈浓度的增加在通式Sr (Sr_aM_{1-a}) Si₂Al₂N₆:Eu的根据本发明的发光材料中与在式为CaAlSiN₃:Eu或Sr₂Si₅N₈:Eu的常规的发光材料中相比不那么强地增加。图45c同样示出,与常规的发光材料相比,在根据本发明的发光材料中随着铈份额的增加,量子效率令人惊讶地不那么强地下降。图45d示出三个实施例1至3的发射光谱,其中能够明显识别出:除了极低的份额的初级辐射之外,全部的、由发光设备发射的辐射能够化为具有低的半高宽FWHM的转换的次级辐射。根据本发明的发光材料的该特性允许提供在初级辐射的完全转换的范围之内发射深红色光的发光设备。

[0191] 根据本发明的发光材料在此能够多种不同的石榴石发光材料作为第二发光材料一起使用。所述第二发光材料尤其能够具有通用结构式:

[0192] (Gd, Lu, Tb, Y)₃(Al, Ga)₅(O, X)₁₂:RE

[0193] 其中X=卤化物、N或二价元素,D=三价或四价元素,并且RE=稀土金属作为活化剂、尤其铈与例如为镧系的可选的共掺杂物质,例如为Pr、Sm、Nd。此外,石榴石也能够具有下列通式:

[0194] (Gd, Lu, Tb, Y)₃(Al, Ga)₅(O)₁₂:RE

[0195] 其中RE=稀土金属作为活化剂、尤其铈与例如为镧系的可选的共掺杂物质,例如为Pr、Sm、Nd。

[0196] 用于街道照明应用的实施例

[0197] 根据本发明的另一实施方式能够提供根据本发明的照明设备,所述照明设备尤其

也能够用于普通照明应用、例如具有 $\text{CRI} \geq 70$ 和高的色温($\sim 5000\text{K}$)的街道照明。

[0198] 尤其地,该发光设备能够具有主波长为 300nm – 500nm 、优选 400nm – 500nm 、更优选 420nm – 470nm 的蓝色的LED作为辐射源,其中在辐射源的光路中存在至少一种通式为 $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{M}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{D}$ 的根据本发明的发光材料作为第一发光材料,其中M选自Ca、Ba、Zn、Mg,其中 $\text{D}=\text{Eu}$,和至少一种通式 $(\text{Y},\text{Lu},\text{Gd})_3(\text{Al},\text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 的黄色绿色发射的石榴石发光材料作为第二发光材料。

[0199] 在此,通式为 $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{M}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{D}$ 的根据本发明的发光材料能够作为第一发光材料,其中M选自Ca、Ba、Zn、Mg、优选Ca,并且 $\text{D}=\text{Eu}$,其中 $a \geq 0.8$ 、优选 $a \geq 0.82$ 、更优选 $a \geq 0.85$,并且钕份额为 $0.1\text{摩尔}\%$ – $5\text{摩尔}\%$ 、 $0.1\text{摩尔}\%$ – $3\text{摩尔}\%$ 、更优选 $0.1\text{摩尔}\%$ – $2\text{摩尔}\%$ 。根据本发明的发光材料具有大约 600nm – 640nm 、优选 605nm – 625nm 的峰值发射波长和 $<85\text{nm}$ 、优选 $<80\text{nm}$ 、更优选 $<78\text{nm}$ 的半高宽FWHM。这种根据本发明的发光材料能够连同石榴石发光材料一起作为第二发光材料得出发光设备,其中相关色温CCT的另一范围处于至少 6500K – 4000K 、优选 6500K – 3000K 的范围中是可行的,其中CRI至少为70。

[0200] 在此,石榴石发光材料作为第二发光材料尤其能够具有通式 $\text{Lu}_3(\text{Al},\text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 或 $(\text{Y},\text{Lu})_3(\text{Al},\text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$,其中可激发性的最大值于是优选位于 440nm – 455nm 之间、更优选 454nm – 450nm 之间。黄色绿色发射的石榴石发光材料选择成,使得所述石榴石发光材料具有高的转换效率和高的温度稳定性。优选的黄色绿色发射的发光材料是具有 $0.5\text{摩尔}\%$ – $5\text{摩尔}\%$ 、优选 $1\text{摩尔}\%$ – $3\text{摩尔}\%$ 的钕份额和 $0\text{摩尔}\%$ – $50\text{摩尔}\%$ 、优选 $0\text{摩尔}\%$ – $30\text{摩尔}\%$ 的Y份额的 $(\text{Y},\text{Lu})_3(\text{Al},\text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$,使得得出通式为 $(\text{Lu}_{1-x}\text{Y}_x)_3(\text{Al},\text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 的发光材料,其中 $x=0$ 至 0.5 、优选 $x=0$ 至 0.3 。石榴石发光材料的其他变型形式也是可行的,所述变型形式具有相似的光谱特性、尤其是具有 $(\text{Y},\text{Lu})_3(\text{Al},\text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 的变型形式,其中至少部分地用Al替换Ga。

[0201] 根据另一实施方式,使用下列通式 $\text{Y}_3(\text{Al},\text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 的石榴石发光材料,所述石榴石发光材料具有 440nm – 455nm 、优选 454nm – 450nm 的范围中的可激发性的最大值。优选的黄色绿色发射的发光材料选择成,使得所述发光材料具有高的转换效率和高的温度稳定性。优选的黄色绿色发射的发光材料是具有 $1.5\text{摩尔}\%$ – $5\text{摩尔}\%$ 、优选 $2\text{摩尔}\%$ – $5\text{摩尔}\%$ 的钕份额和 $0\text{摩尔}\%$ – $50\text{摩尔}\%$ 、优选 $0\text{摩尔}\%$ – $30\text{摩尔}\%$ 的镓份额的通式为 $\text{Y}_3(\text{Al},\text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 的发光材料。但是,在该体系之内其他元素组合但也仍是可行的,所述其他元素组合产生类似的光谱特性。

[0202] 在下文中,两个对比实例1和2的光学特性应当与本发明的三个实施例进行比较,在所述对比实例中在 350mA 的情况下在具有 444.5nm 或 444.6nm 主波长的常规的InGaN-LED的标准硅酮囊封料中将石榴石发光材料与常规的2–5–8发光材料组合。LED芯片的面积为各 1mm^2 。

[0203] 在图46a中说明不同发光材料的组成以及发光材料在标准囊封料中的相应的浓度和两种发光材料的相对的份额。

[0204] 从图46b的表格中能够得出:在相似的色坐标的情况下,与具有常规的发光材料混合物的LED相比,具有根据本发明的发光材料的实施例1–4的LED在 350mA 的驱动电流下具有更高的或类似的转换效率,作为具有用发光材料混合物填充的囊封料的LED的光通量 Φ_v 和具有没有发光材料的透亮的囊封料的LED的辐射功率 Φ_e 的比 $\Phi_v(\text{填充的囊封料})/\Phi_e(\text{透亮的囊封料})$,但

其中CRI更高。色点校正通过采用对比实例2的理论模型和对于其他实施例的色点外插对比实例的LED效率。转换效率分别说明为关于实例1的相对转换效率。

[0205] 如图46b那样,当然在驱动电流为1000mA的情况下,图46c示出相同的测量数据。在那,根据本发明的实施例也具有更高的CRI。

[0206] 概括地说:这两个对比实例1和2对于街道照明应用未达到3000K下所必需的70的CRI。由于这个原因,对比实例1和2能够仅仅在具有在6500K-4000K之间的且不在6500K-3000K的范围中的相关色温CCT的照明设备中或必须使用附加的第三发光材料用于改进色温,但这使照明设备的制造工艺变难。因此,由于根据本发明的发光材料,根据本发明的发光设备能够在用于街道照明应用的6500K-3000K的宽的色温范围中具有足够的>70的CRI。与常规的照明材料混合物相反,在此,为了实现宽的色温范围不需要附加的第三发光材料。

[0207] 图46d和46e示出在350mA的驱动电流的情况下(图46d)实例1和2以及相应的对比实例1和2的归一化的LED光谱或在350mA的驱动电流的情况下(图46e)实例3和4和对比实例1和2的归一化的LED光谱。

[0208] 根据本发明的其他实施方式,例如对于街道照明,照明设备的效率在特定的色温CCT和特定的CRI的情况下能够通过以下方式改进:向发光材料混合物添加另外的、第三发光材料。尤其地,根据本发明的所述实施方式的照明设备能够具有辐射源,所述辐射源具有主波长在440nm-450nm之间的发射蓝色光的LED,以及根据本发明的、峰值波长在605nm-620nm之间的、优选605nm-616nm的和半高宽半高宽FWHM $\leq$ 80nm、优选 $\leq$ 78nm的、红色发射的发光材料作为第一发光材料,峰值波长在540nm-565nm之间的、优选546nm-556nm的和半高宽半高宽FWHM $\geq$ 100nm、优选 $\geq$ 105nm的、绿色黄色发射的发光材料作为第二发光材料,以及峰值波长在580nm-590nm之间的、优选582nm-588nm的和半高宽半高宽FWHM $\leq$ 80nm、优选 $\leq$ 78nm的、黄色橙色发射的发光材料作为第三发光材料。

[0209] 尤其能够使用通式为 $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{M}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{D}$ 的红色发射的发光材料作为第一发光材料,其中M选自Ca、Ba、Zn、Mg、优选Ca,所述发光材料具有605nm-620nm之间的、优选605nm-616nm的峰值发射和小于等于80nm、优选小于等于78nm的半高宽半高宽FWHM。在此,尤其能够为值 $a \geq 0.8$ 、优选 $a \geq 0.84$ 并且钕份额在0.1摩尔%-5摩尔%之间、优选在0.1摩尔%-3摩尔%之间、更优选在0.1摩尔%-2摩尔%之间。这种红色发射的发光材料的特征在于:在对于街道照明典型的运行条件下高的温度稳定性和高的转换效率。

[0210] 绿色黄色发射的发光材料作为第二发光材料尤其能够是通式为 $(\text{Y}, \text{Lu}, \text{Gd}, \text{Tb})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 的石榴石发光材料,所述石榴石发光材料适合于蓝色LED和两种其他的发光材料的发射波长。发光材料尤其能够是通式为 $(\text{Y}, \text{Lu})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 的绿色发射的石榴石发光材料、尤其通式为 $(\text{Y}, \text{Lu})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 的黄色绿色发射的石榴石发光材料具有1摩尔%-5摩尔%、优选2摩尔%-4摩尔%的铈份额和0摩尔%-50摩尔%、优选0摩尔%-30摩尔%、更优选0摩尔%-20摩尔%的钇份额和0摩尔%-50摩尔%、优选0摩尔%-30摩尔%、更优选0摩尔%-15摩尔%的镓份额,使得得到下列通式的石榴石发光材料: $(\text{Lu}_{1-x}\text{Y}_x)_3(\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y)_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$,其中 $x=0$ 至0.5、优选 $x=0$ 至0.3、更优选 $x=0$ 至0.15并且 $y=0$ 至0.5、优选 $y=0$ 至0.2、更优选 $y=0$ 至0.15。同样可行的是在通式 $(\text{Y}, \text{Lu}, \text{Gd}, \text{Tb})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{RE}$ 之内的其他元素组合物,其中RE=稀土金属、例如Ce。

[0211] 尤其能够使用通式为 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2(\text{Sr}, \text{Al})_5(\text{N}, \text{O})_8:\text{Eu}$ 的发光材料作为第三发光材

料,所述第三发光材料连同初级光源、例如蓝色LED,以及绿色黄色发射的发光材料和根据本发明的红色发射的发光材料一起在相关色温CCT的大范围之上达到 $\text{CRI} \geq 65$ 、优选 ≥ 70 (至少6500K-4000K、更优选6500K-3000K)。为了达到作为第三发光材料的黄色红色或黄色橙色发射的发光材料的上述光谱特性,所述第三发光材料具有0.1摩尔%-5摩尔%、优选0.1摩尔%-3摩尔%、更优选0.1摩尔%-2摩尔%的铟份额,以及50摩尔%-100摩尔%、优选70摩尔%-100摩尔%、更优选80摩尔%-100摩尔%的钡份额和0摩尔%-20摩尔%、优选0摩尔%-10摩尔%的钙份额,其中铟的份额选择成,使得碱土金属钡、铟和钙连同掺杂物质铟共计得出100%。

[0212] 在下文中,参照对比实例阐述具有三种不同的第一至第三发光材料的根据本发明的发光设备的实施例。对比实例1是具有具有芯片面积为 1mm^2 的蓝色LED芯片(主波长445nm)的发光设备,其中在LED 14的标准硅酮囊封料中存在14重量%的由两种不同的发光材料构成的发光材料混合物,其中绿色发光材料与红色发光材料的比为4.7:1。在此,绿色发射的发光材料是式为 $(\text{Lu}_{0.85}\text{Y}_{0.15})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 的发光材料(3摩尔%)并且红色发射的发光材料是式为 $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 的发光材料(1摩尔%),其中LED在350mA的驱动电流下运行。在实施例1中,在350mA的驱动电流下具有445nm主波长的蓝色LED的标准硅酮囊封料中存在14重量%的具有下列三种第一至第三发光材料的发光材料混合物: $\text{Sr}(\text{Sr}_{0.86}\text{Ca}_{0.14})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ (0.8摩尔%)作为第一发光材料、 $(\text{Lu}_{0.85}\text{Y}_{0.15})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (3摩尔%)作为第二发光材料和 $(\text{Sr}_{0.1}\text{Ba}_{0.9})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ (1摩尔%)作为第三发光材料,其中第一发光材料:第二发光材料:第三发光材料的比为0.67:5.3:0.33。半导体芯片的面积为 1mm^2 。

[0213] 图47a以表格的方式示出在350mA的驱动电流和444.6nm的主波长下,对于对比实例1和本发明的实施例1的CIE色度坐标的以及CRI的和转换效率的以及视觉效果的列表,其中所述转换效率作为具有用发光材料混合物填充的囊封料的LED的光通量 Φ_v 和具有没有发光材料的透亮的囊封料的LED的辐射功率 Φ_e 的比 $\Phi_v(\text{填充的囊封料})/\Phi_e(\text{透亮的囊封料})$ 。可识别出:视觉效果和转换效率在根据本发明的实施例中比在对比实例中更高。

[0214] 图47b示出在350mA的驱动电流下在25°C或85°C的不同温度下的对比实例1和实施例1的其他结果。在此也可识别出:视觉效果在实施例1中比在对比实例1中更高。

[0215] 图47c示出在25°C下在4000K的色温和350mA的驱动电流下,对比实例1和实施例1的发射光谱。这两个实例都具有大致类似的发射光谱。

[0216] 图47d基于射线追踪模拟与对比实例1相比示出在4000K的色温下的与LED芯片的主波长相关的实施例1的光谱效率(LER, $\text{lm}/\text{W}_{\text{opt}}$)。可明显识别出:光谱效率在由三种发光材料构成的根据本发明的发光材料混合物中比在对比实例中更大。在下列图47e至47i中示出的数据也以射线追踪模拟为基础,其中为模拟选择具有给定的CCT的普朗克轨迹上的色度坐标。

[0217] 图47e示出:借助具有三种发光材料的根据本发明的发光材料混合物在3000K-6500K的相关色温CCT的范围之上对CRI的范围能够在53和76之间的极宽的范围之上进行调节(见灰色阴影下的区域)。LED芯片的主波长在448nm并且在该图中的虚线或点划线示出两个对比实例的CRI,实施例1具有下列组成的三种不同的发光材料的混合物: $(\text{Lu}_{0.85}\text{Y}_{0.15})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (3摩尔%)、 $(\text{Sr}_{0.1}\text{Ba}_{0.9})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ (1摩尔%)和 $\text{Sr}(\text{Sr}_{0.86}\text{Ca}_{0.14})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ (0.8摩尔%),而对比实例1包含两种下列发光材料: $(\text{Lu}_{0.8}\text{Y}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (4.5摩尔%)和

($\text{Ca}_{0.025}\text{Sr}_{0.475}\text{Ba}_{0.5}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ (2.5摩尔%) 以及对比实例2具有下列发光材料: ($\text{Lu}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (3摩尔%) 和 ($\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ (1摩尔%)。

[0218] 图47f至47i中示出在不同的CCT下(图47f:在普朗克轨迹上3000K;图47g:在普朗克轨迹上的4000K;图47h:在普朗克轨迹上的5000K和图47i:在普朗克轨迹上6500K)的所述实施例1以及对比实例1和2的与实施例1的根据本发明的红色发光材料的份额相关的视觉效果LER。对于仅仅包含两种发光材料的对比实例1和2,视觉效果LER和红色发光材料的份额已经通过期望的色点/CCT确定。因此,在x轴上的值仅涉及实施例1,其中在那示出的值说明在根据本发明的、包含三种发光材料的发光材料混合物中的红色发光材料的份额与橙色发光材料的份额的比例。紧接着,由红色发光材料和绿色发光材料构成的混合物与绿色黄色发光材料混合物,以便达到期望的色度坐标(对于实施例在CRI 70中的LER用箭头标记)。此外,从这些图中能够得出:在70CRI的情况下,根据本发明的发光材料混合物具有比在常规的发光材料混合物中更高的LER。尤其在高的相关色温CCT的情况下,红色发光材料在混合物中的份额逐步地降低,并且相应地,橙色发射的发光材料的份额提高,因为主要在低CCT时需要高的份额的红色发射的发光材料。通常,在LED光谱中的深红色的发射不或仅低的份额的深红色的发射对LED效率产生正面作用。

[0219] 背光照明应用的实施例:

[0220] 本发明的另一实施例针对于用于背光照明应用的发光材料混合物上。对于背光照明应用,必须借助窄带红色和绿色发射的发光材料实现宽的色彩空间,其中发光材料混合物确定LED的光学特性、如亮度、效率和稳固性。

[0221] 对于sRGB/Rec709色彩空间,照明设备尤其能够作为用于例如LCD的背光发光设备,所述背光发光设备主发射波长为430nm-470nm、优选440nm-460nm、更优选445nm-455nm的蓝色LED作为初级辐射源,以及包含通式为($\text{Lu}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}$)₃(Al, Ga)₅ $\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 的绿色黄色发射的石榴石发光材料以及红色发射的发光材料、尤其通式为 $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{M}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{D}$ 的根据本发明的发光材料,其中M选自:Ca、Ba、Zn、Mg、优选Ca,并且D优选Eu。可选地,在发光材料混合物中也能够存在其他转换体或发光材料或不用于转换的材料、如漫射体。

[0222] 石榴石发光材料尤其能够具有通用组成(Lu, Y)₃(Al, Ga)₅ $\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 并且也能够作为具有20摩尔% $\leq x \leq 60$ 摩尔%、更优选30摩尔% $\leq x \leq 50$ 摩尔%、更优选30摩尔% $\leq x \leq 45$ 摩尔%的镓含量的钇铝镓石榴石存在,使得得到通式 $\text{Y}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$,其中 $0.2 \leq x \leq 0.6$ 、更优选 $0.3 \leq x \leq 0.5$ 、更优选 $0.3 \leq x \leq 0.45$ 。此外,石榴石发光材料也能够作为具有下列通式的镧铝镓石榴石存在: $\text{Lu}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$,其中 $0 \leq x \leq 0.6$ 、更优选 $0 \leq x \leq 0.4$ 、更优选 $0 \leq x \leq 0.25$,其具有分别以稀土金属计占0.5摩尔%-5摩尔%的、优选0.5摩尔%-3摩尔%的、更优选0.5摩尔%-2.5摩尔%的铈份额。

[0223] 根据本发明的红色发射的发光材料在此能够具有 ≥ 2 摩尔%份额的活化剂、优选 ≥ 3 摩尔%份额的活化剂、更优选 ≥ 4 摩尔%份额的活化剂,其中优选为铈和钙的二价金属具有 ≤ 15 摩尔%、优选 ≤ 10 摩尔%、更优选 ≤ 8 摩尔%的钙份额,使得得到下列通式: $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$,其中 $a \geq 0.7$ 、优选 $a \geq 0.8$ 、更优选 $a \geq 0.84$ 。

[0224] 能够应用这两种上述石榴石发光材料,其中使用钇铝镓石榴石代替镧铝镓石榴石带来如下优点:即钇石榴石具有较小的比密度,使得需要更少的发光材料用于发光材料混合物并且同时必须使用更低百分比的稀土金属用于制造发光材料,使得所述发光材料能够

更低成本地制造。

[0225] 对于具有在色彩空间(例如Adobe RGB、NTSC或DCI-P3)方面提高要求的背光照明应用需要如下发光材料混合物,所述发光材料混合具有极窄带发射的绿色黄色的发光材料。优选这种照明设备具有主波长为430nm-470nm、优选440nm-460nm、更优选445nm-455nm的蓝色LED作为辐射源。

[0226] 次氮基正硅酸盐能够用作为绿色黄色发射的发光材料,所述发光材料具有通用组成 $AE_{2-x}RE_xSiO_{4-x}N_x:Eu$,其中 $AE= Sr、Ca、Ba、Mg$, $RE=$ 稀土金属,和/或 $AE_{2-x}RE_xSi_{1-y}O_{4-x-2y}N_x:Eu$, AE 和 RE 如上述实例限定,并且所述次氮基正硅酸盐尤其在专利申请WO 2011/160944中描述了。同样地能够使用通式 $AE_2SiO_4:Eu$ 的正硅酸盐,其中 $AE= Ca、Ba、Mg、Sr$ 。次氮基正硅酸盐和具有上述化学式的正硅酸盐优选包含至少两种碱土金属的组合、更优选具有 $0.5 \leq Ba: Sr \leq 2$ 比例的锶和钡的组合、更优选具有 $0.75 \leq Ba: Sr \leq 1.25$ 。次氮基正硅酸盐也能够通过通式 $AE_{2-x}L_xSiO_{4-x}N_x:Eu$ 描述,其中 AE 包含选自 $Mg、Ca、Sr、Ba$ 的一种或多种元素并且 RE 包含选自稀土金属的一种或多种元素、优选至少 Eu ,并且 L 包含选自不同于 RE 的稀土金属中的一种或多种元素,其中 $0 < x \leq 0.1$ 、优选 $0.003 \leq x \leq 0.02$ 。另一通用组成是 $AE_{2-x}L_xSi_{1-y}O_{4-x-2y}N_x:RE$,其中 AE 包含选自 $Mg、Ca、Sr、Ba$ 的一种或多种元素并且 RE 包含选自稀土金属的一种或多种元素、优选至少 Eu ,并且 L 包含选自不同于 RE 的稀土金属的一种或多种元素,其中 $0 < x \leq 0.1$ 、优选 $0.003 \leq x \leq 0.02$ 并且 $0 < y \leq 0.1$ 、优选 $0.002 \leq y \leq 0.02$ 。

[0227] 使用通式 $Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}:Eu$ 的黄色绿色发射的 β -SiAlON(beta-SiAlON(β 塞隆))也是可行的,其中 $0 < z \leq 4$ 。 β -SiAlON也能够具有通式 $Si_{6-x}Al_zO_yN_{8-y}:RE_z$,其中 $0 < x \leq 4$ 、 $0 < y \leq 4$ 、 $0 < z < 1$ 并且 RE 包含选自稀土金属的一种或多种元素、优选至少 Eu 和/或 Yb 。

[0228] 也能够使用黄色至绿色发射的纳米半导体材料、所谓的“量子点”,所述纳米半导体材料包含至少一种化合物,所述化合物选自:II-VI族化合物、IV-VI族化合物或金属纳米晶体。

[0229] 尤其下述通式 $Sr(Sr_aCa_{1-a})Si_2Al_2N_6:D$ 的发光材料能够作为根据本发明的红色发射的发光材料,其中活化剂的份额 ≥ 4 摩尔%、优选 ≥ 8 摩尔%、更优选 ≥ 10 摩尔%、更优选 ≥ 15 摩尔%,其中二价金属优选是锶和钙,其中钙份额 ≤ 15 摩尔%、优选 ≤ 10 摩尔%、更优选 ≤ 8 摩尔%,使得得到通式 $Sr(Sr_aCa_{1-a})Si_2Al_2N_6:D$,其中 $a \geq 0.7$ 、优选 $a \geq 0.8$ 、更优选 $a \geq 0.84$ 。

[0230] 在下文中与常规的发光设备相比讨论在此讨论的发光设备的一些实施例。在具有LED的发光设备中使用图48a至48d中示出的、实施例1和2的发光材料并且在下面的附图中用实施例LED1或实施例LED2命名。相应地,也命名对比实例。图48a以表格的形式示出对比实例1的光谱数据,其中在蓝色发射的LED的标准硅酮囊封料中引入式为 $CaAlSiN_3:Eu$ (0.4% Eu)的常规发光材料。与此不同地,在实施例1至3中,将具有不同份额的铕作为活化剂的根据本发明的发光材料引入到囊封料中。在该实施例中,与对比实例1相反,观察到发射的辐射的更小的半高宽半高宽FWHM,其中同时实施例1和2显示出比对比实例更高的外量子效率。另外的图48b和48c示出对比实例和三个实施例1至3的发射光谱。在此,实施例的发射光谱在深红色发射的同时示出出减小的半高宽半高宽。

[0231] 图48d示出对比实例和三个实施例的与波长相关的漫反射。具有根据本发明的发光材料的全部实施例示出在UV至绿色的光谱范围中极低的反射,这引起高的吸收。同时地,

反射在波长 $>650\text{nm}$ 时极高,使得能够达到高的转换效率。

[0232] 发射白色光的LED发光设备借助本发明的实施例和对比实例的不同的组合构成。在此,选择具有CIE坐标 $\text{CEI-x}=0.285$ 和 $\text{CIE-y}=0.275$ 的白色点。分析并且比较所得到的LED发射光谱并且色彩空间的覆盖度通过以下方式确定:使用LCD过滤器吸收曲线的标准数据组并且对于蓝色通道、绿色通道和红色通道确定得到的已过滤的色点。在此能够从图48e中得出:与对比实例1不同,根据本发明的实施例1显示出提高的转换效率并且视觉效果LER增加了4%,其中与sRGB色彩空间的重叠在这两种发光设备种是相似的。图48f示出自48e的上述表格中的实施例1和对比实例1的LED光谱。在图48g中对于对比实例1和实施例1说明sRGB-色彩空间的覆盖度的对比。

[0233] 在图48h中以表格的形式说明用于极大色彩空间、例如DCI-P3的背光发光设备的对比实例2以及实施例2和3的组成。选择具有 $\text{CEI-x}=0.275$ 和 $\text{CIE-y}=0.250$ 的白色点。得到的LED发射光谱又与已经在上面在图48e中描述的实例相似,但这次对于DCI-P3色彩空间进行分析并且比较。与该色彩空间的重叠在根据本发明的实施例中是类似的或更高的。图48i和48j示出实施例2和3与对比实例2对比的LED发射光谱以及对于该实例的DCI-P3色彩空间的覆盖度。

[0234] 也能够使用其他发光材料、例如选自 SiONe 、 SiAlONe 、硅酸盐和量子点作为第二发光材料。

[0235] 用于闪光灯应用的实施例

[0236] 根据本发明的发光材料、尤其化学通式 $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2(\text{N},\text{O})_6$ 的发光材料能够连同借助活化剂活化的石榴石、尤其也上述铈活化的石榴石一起也能够用于闪光灯应用。为此使用蓝色发射的LED、例如 InGaN-LED 作为放射初级辐射的辐射源,所述 InGaN-LED 具有 $300\text{nm}-500\text{nm}$ 、优选 $400\text{nm}-500\text{nm}$ 、更优选 $420\text{nm}-470\text{nm}$ 的主波长。对于闪光灯应用、例如在移动电话照相机中尤其适合的光谱具有如下强度,所述强度以青色的色彩范围(大约 $450\text{nm}-500\text{nm}$)中的光谱最大值计为至少12.5%。在波长范围 $>650\text{nm}$ 中的光谱强度在此更确切地说能够是小的,因为照相机的典型的传感器在该范围中具有高的灵敏度并且该光谱范围通常通过转移的红外过滤器滤除,以便避免该辐射范围的辐射对传感器和成像质量的干扰性的影响。

[0237] 在此,能够使用具有仅一个辐射源的发光设备用于闪光灯应用,所述辐射源的发射蓝色和/或UV辐射的LED芯片在其光路中包含具有根据本发明的发光材料的至少一种例如连同黄色绿色发射的石榴石发光材料的发光材料混合物。用于闪光灯应用的LED设备此外也能够至少具有两个不同的LED模块,其中一个模块更确切地说发射冷白色光(相关温度CCT在 $4000\text{K}-6000\text{K}$ 之间)并且另一模块更确切地说发射暖白色光(相关温度CCT在大约 $1500\text{K}-3000\text{K}$ 之间)。通过这两个LED模块的有针对性的通电,照片主题中的环境的照明情况仍更好可变地构成、例如在人造光或日光下更好可变地构成。

[0238] 对于冷白色色度坐标,能够使用根据本发明的橙色红色发射的发光材料作为第一发光材料,所述发光材料具有通式:

[0239] $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2(\text{N},\text{O})_6:\text{Eu}$

[0240] 其中 $a \geq 0.8$ 、优选 $a \geq 0.82$ 。按碱土金属计,铕份额在此位于0.1摩尔%-20摩尔%之间、或在1摩尔%-10摩尔%之间、更在0.1摩尔%-5摩尔%之间、优选在0.1摩尔%-3摩

尔%之间、优选在0.1摩尔%-2摩尔%之间。

[0241] 根据本发明的发光材料的发射峰值在此能够位于在600nm-640nm之间、优选在605nm-625nm之间并且在最大值的一半高度上光谱的半高宽半高宽 (FWHM) 应当为<85nm、优选<80nm、还优选<78nm。波长大于650nm的发射强度应当为非常小的, 因为照相机的典型的传感器在该范围中具有高的灵敏度。

[0242] 于是, 能够使用上述石榴石作为用于冷白色的应用的第二发光材料, 所述石榴石具有通式:

[0243] $(\text{Gd}, \text{Lu}, \text{Tb}, \text{Y})_3 (\text{Al}, \text{Ga})_5 (\text{O})_{12} : \text{RE}$

[0244] 其中RE=稀土金属、尤其Ce。石榴石尤其是式为 $\text{Lu}_3 (\text{Al}, \text{Ga})_5 (\text{O})_{12} : \text{Ce}$ 和 $(\text{Lu}, \text{Y})_3 (\text{Al}, \text{Ga})_5 (\text{O})_{12} : \text{Ce}$ 的、蓝色绿色至黄色发射的发光材料, 所述发光材料在425nm-455nm、优选430nm-450nm的范围中的波长下能够良好地被激发。尤其优选的是: 在高的温度和高的辐射强度下具有非常良好的稳定性和转换效率的、蓝色绿色发射的发光材料, 所述发光材料典型地用于闪光灯应用, 所述蓝色绿色发射的发光材料具有式 $\text{Lu}_3 (\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_5 (\text{O})_{12} : \text{Ce}$, 其具有分别以碱土金属计0.5摩尔%-5摩尔%、优选0.5摩尔%-2摩尔%的铈份额和x为0至0.5、优选0.15至0.3的镓份额。同样可行的是具有其他元素组合的其他石榴石、尤其如下变型形式是可行的, 其中在石榴石的式 $\text{Lu}_3 (\text{Al}, \text{Ga})_5 (\text{O})_{12} : \text{Ce}$ 中部分的或全部的镓通过钇取代。第一发光材料和第二发光材料的这些组合相对于发光材料的常规的组合显示出: 关于色点更好的稳定性和在提高的电流强度下更高的LED效率, 在所述发光材料的常规的组合中上述石榴石发光材料与来自具有可选的共掺杂物质, 例如镧系、例如Mn、Nd、Dy、Sm、Tm和碱金属、如Li、Na、K的通式为 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2 (\text{Si}, \text{Al})_5 (\text{N}, \text{O})_8 : \text{Eu}$ 的2-5-8发光材料的种类中的其他红色发射的发光材料混合。在下文中, 具有可选的共掺杂物质的通式为 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2 (\text{Si}, \text{Al})_5 (\text{N}, \text{O})_8 : \text{Eu}$ 的发光材料称作“2-5-8-发光材料”。此外, 根据本发明的发光材料混合物在波长>650nm下显示出减小的发射强度, 但其中作为闪光灯应用的重要条件满足强度以青色的色彩范围中光谱最大值计为至少12.5%。

[0245] 优选使用黄色发射的石榴石发光材料 $(\text{Gd}, \text{Lu}, \text{Tb}, \text{Y})_3 (\text{Al}, \text{Ga})_5 (\text{O})_{12} : \text{RE}$ 、优选式 $(\text{Gd}, \text{Y})_3 (\text{Al}, \text{Ga})_5 (\text{O})_{12} : \text{Ce}$ 或 $(\text{Tb}, \text{Y})_3 (\text{Al}, \text{Ga})_5 (\text{O})_{12} : \text{Ce}$ 用于暖白色闪光灯应用, 所述石榴石发光材料具有在430nm-470nm、优选440nm-465nm范围中的激发的最大值。优选的黄色发射的发光材料在高的温度和高的辐射强度(高的电流强度)下具有非常高的稳定性和转换效率, 所述辐射强度对于闪光灯应用是典型的。尤其优选的黄色绿色发射的发光材料是具有1.5摩尔%-5摩尔%、优选2.5摩尔%-5摩尔%的铈份额和x为0至0.5、优选x为0至0.1的镓份额的 $\text{Y}_3 (\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_5 (\text{O})_{12} : \text{Ce}$ 。在体系 $(\text{Gd}, \text{Lu}, \text{Tb}, \text{Y})_3 (\text{Al}, \text{Ga})_5 (\text{O})_{12} : \text{Ce}$ 之内的其他元素组合同样是可行的, 所述其他元素组合具有相似的光谱特性。

[0246] 适合用于闪光灯应用的LED发光设备能够与具有仅一个LED的发光设备无关地, 例如也能够至少具有两个或三个蓝色发射的LED芯片作为放射初级辐射的辐射源, 在所述辐射源的光路中引入已经在上面提到的发光材料和发光材料混合物。LED发光设备的转换的光的CIE色彩范围优选在具有麦克亚当椭圆 (MacAdam Ellipse) 的3步的偏差的6500K至2700K的范围中、尤其优选在5000K至3000K的范围中位于黑体辐射的线(普朗克轨迹)上。

[0247] 在具有两个LED芯片作为辐射源的LED发光设备的情况下, 根据另一实施例, 第一LED芯片的辐射在转换之后具有如下CIE色度坐标, 所述CIE色度坐标位于通过下列CIE色度

坐标 (Cx/Cy) 包围的范围中: (0.21;0.247)、(0.26;0.24)、(0.24;0.32)、(0.28;0.31)。作为第二辐射源的第二LED芯片在转换之后具有如下CIE色度坐标,所述CIE色度坐标通过下列CIE色度坐标包围: (0.45;0.41)、(0.46;0.39)、(0.58;0.39) 和 (0.58;0.42)。在这种LED发光设备中,各个辐射源能够用不同的驱动电流运行,其中发射的、转换的光有利地在可选的元件、如共同的透镜中混合成总发射辐射。

[0248] 在适合应用于闪光灯应用且具有三个LED芯片作为辐射源的LED发光设备中,根据另一实施例,这两个第一LED芯片具有已经在上面描述的CIE色度坐标,并且第三辐射源,即第三LED模块在转换之后具有通过下列坐标所包围的CIE色度坐标: (0.40;0.44)、(0.39;0.51)、(0.45;0.52) 和 (0.47;0.46)。在该实施方式中,发射的、转换的光也通过在光路中连接在下游的光学元件、如透镜混合。

[0249] 发光材料颗粒优选具有5μm-30μm、尤其优选7μm-17μm的平均粒度 d_{50} 。粒度分布例如能够经由激光衍射借助本领域技术人员已知的弗朗霍夫近似 (Fraunhofer-Näherung) 确定。

[0250] 在下文中应详细阐述适合于闪光灯应用的LED发光设备的一些实施例。在对比实例1、实施例1以及对比实例2和实施例2中分别将根据现有技术的不同的发光材料混合物或包含本发明的发光材料的发光材料混合物引入到蓝色发射的InGaN-LED芯片作为辐射源的标准硅酮囊封料中。LED芯片的发光面积分别为1mm²。

[0251] 在对比实例1中引入以硅酮囊封料计占11.5重量百分比的发光材料,其中使用具有以稀土金属计1.5摩尔%的铈份额的Lu₃Al₄GaO₁₂:Ce作为绿色发射的发光材料。使用具有以碱土金属计占1.5摩尔%的Eu份额的常规的2-5-8发光材料SrBaSi₅N₈:Eu作为红色发射的发光材料。LED芯片在350mA下的主波长位于447nm并且发光材料绿色/红色的比为5.7:1。如在对比实例1中那样,使用相同的绿色发射的发光材料作为实施例1,其中使用具有以稀土金属计占0.4摩尔%的Eu份额的根据本发明的发光材料Sr (Sr_{0.86}Ca_{0.14}) Si₂Al₂N₆:Eu作为红色发光材料。发光材料绿色/红色的比例为3.9:1。LED芯片在350mA下的主波长位于447nm。

[0252] 在图49a的表格中示出在不同的电流强度(4个LED的平均值)的情况下对比实例1和实施例1的相应的x-CEI-色度坐标和y-CEI-色度坐标,其中对比实例1以百分比说明针对相应的电流强度设定为100%。从该表格中,但主要也从图49b和49c中能够得出:随着电流强度增加,具有根据本发明的发光材料的发光材料混合物比常规的发光材料混合物更稳定,其中常规的发光材料混合物与绿色黄色的发射强度相比失去其相对的红色的发射强度的一部分,而根据本发明的发光材料混合物保持近似稳定。此外,从表格能够得出:与具有常规的发光材料混合物的LED相比,具有根据本发明的发光材料的LED具有更高的转换效率,该转换效率作为具有用发光材料混合物填充的囊封料的LED的光通量 Φ_v 和具有无发光材料的透亮的囊封料的LED的辐射功率 Φ_e 的比例 $\Phi_v(\text{填充的囊封料})/\Phi_e(\text{透亮的囊封料})$ 。视觉效果 V_s 定义为:

$$[0253] \quad V_s = \frac{\int_{\lambda=380}^{\lambda=780} \Phi_{e, \text{填充的囊封料}}(\lambda) V(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda=380}^{\lambda=780} \Phi_{e, \text{透亮的囊封料}}(\lambda) d\lambda}$$

[0254] 在图49b和49c中示出在40mA和1000mA电流强度下对比实例1和实施例1的LED光谱。在此,可明显识别出:常规的发光材料混合物随着电流强度增加丢失红色波长范围中的

发射(图49b),而在根据本发明的发光材料混合物中仅出现非常小的减少(图49c)。

[0255] 观察到的效果能够归因于在常规的发光材料混合物和根据本发明的发光材料混合物中不同的红色发射的发光材料。在应用在常规的发光材料混合物中的2-5-8发光材料中观察到随着电流强度增加转换效率的减少,所述减少使随着电流强度增加而在常规的发光材料混合物中在LED光谱中红色发射相对于黄色绿色发射的减少可察觉。在具有根据本发明的发光材料的发光材料混合物中,随着电流强度增加观察到红色发光材料的转换效率的与此相对明显变小的下降。在图49d中示出如对于常规的2-5-8发光材料的根据本发明的发光材料的转换效率随着电流强度增加而相对减少。

[0256] 图49e示出实施例1和对比实例1的归一化的LED光谱的最大发射强度的比较。实施例1示出在 $>650\text{nm}$ 的波长范围中的降低的发射强度并且同时具有在青色的区域中的 $>12.5\%$ 的相对发射强度。

[0257] 图49f示出典型的、示例性的2-5-8发光材料和根据本发明的发光材料的归一化的发射强度。在此,明显可识别出:根据本发明的发光材料在 $>650\text{nm}$ 的波长范围中的降低的发射强度,所述降低的发射强度能够归因于降低的FWHM。

[0258] 在图49g中示出对比实例1和实施例1的LED的色点随着电流强度增加的位移。在此,由于根据本发明的发光材料的更高的发射稳定性,与对比实例1相比,实施例1的LED的色点位移小得多。

[0259] 在实施例2与常规的对比实例2相比的进一步对比中使用具有琥珀色点的发光材料混合物。对比实例2包括铈活化的石榴石发光材料($\text{Y}_{0.957}\text{Ce}_{0.043}\text{Al}_5\text{O}_{12}$),连同具有以碱土金属计占3.25摩尔%的Eu份额的常规的2-5-8发光材料($\text{Ca}_{0.1}\text{Sr}_{0.4}\text{Ba}_{0.5}\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}$)一起使用。发光材料的浓度为以硅酮囊封料计占41重量%并且蓝色LED芯片在350mA电流强度下的主波长为444.7nm。发光材料黄色/红色的比例为5.9:1(重量%比例)。在实施例2中,使用与对比实例2相同的石榴石发光材料,其中于是按5:1的黄色/红色比例使用具有以稀土金属计占2摩尔%的Eu份额的根据本发明的发光材料 $\text{Sr}(\text{Sr}_{0.86}\text{Ca}_{0.14})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6\text{:Eu}$ 。蓝色发射的LED芯片在350mA电流强度下的主波长为444.5nm,其中使用相对于硅酮囊封料为39重量%的发光材料混合物。

[0260] 从图50a的表格中能够得出:与具有常规的发光材料混合物的LED相比,在相应的电流强度下,具有根据本发明的发光材料的LED又具有更高的转换效率 $\Phi_v(\text{填充的囊封料})/\Phi_e(\text{透明的囊封料})$ 。在此,相对于对比实例2进行说明数值,即针对相应的电流强度以100%归一化(4个LED的平均值)。

[0261] 在最新一代的移动电话中,能够使用所谓的“真实色调闪光灯”(True-Tone-Blitze),所述真实色调闪光灯除了发射冷白色光的LED之外还具有发射暖白色光或黄色光(琥珀色)的第二LED。该第二LED在如下情况下使用,其中环境光具有比日光(冷白色)更低的色温,以便产生闪光,使得尽可能地近似环境光的色温。为了产生不同色温的光,冷白色光和黄色发射的LED的光必须按不同的比例相互混合。这例如能够通过以下方式实现:即这两个LED以不同的电流强度运行。当闪光具有与环境光相似的色温时,色彩在图像上显得更自然。

[0262] 类似于如在实施例1中那样,那么实施例2的根据本发明的发光材料混合物随着电流强度增加也比常规的发光材料混合物更稳定,所述常规的发光材料混合物主要在电流强

度更高的情况下与黄色的发射份额相比失去其红色发射的相当大的份额。

[0263] 图50b和50c示出在40mA和1000mA的电流强度下的对比实例2(图50b)和实施例2(图50c)的LED光谱。这两个LED光谱的对比显示出:与根据本发明的发光材料混合物相比,在对比实例2的常规的发光材料混合物种,在电流强度增加时失去红色发射的光谱的相当大的份额。

[0264] 图50d对于对比实例2和实施例2示出随着电流强度增加色点的稳定性。由于在实施例2中的相对于对比实例2的红色范围中的发射的较小的减少,实施例2的LED的色点的变化与在对比实例2的LED中相比明显小得多。

[0265] 在图50d中示出对于实施例2和对比实例2的归一化的LED光谱。根据本发明的发光材料混合物在此相对于常规的发光材料混合物显示出在 $>650\text{nm}$ 的波长范围中的显著降低的发射强度。这首先能够归因于根据本发明的发光材料与常规的2-5-8发光材料相比降低的FWHM。

[0266] 因此概括地说:借助更小的工作电流,在根据本发明的发光材料混合物中与常规的发光材料混合物相比能够实现相同的光输出。因为在移动应用、例如移动电话中的电流消耗是对于运行持续时间的决定性标准,所以低的消耗是非常重要的。此外,具有根据本发明的发光材料混合物的更亮的LED是可行的,这扩大色点的范围、尤其对于“真实色调闪光灯”而扩大色点的范围。如果应不期望更高的光输出,那么能够使用具有与常规的LED芯片相比更弱的辐射发射的LED芯片、例如使用黄色发射的LED(“琥珀色”),这在LED芯片生产期间减少次品,进而也可实现此外深色LED芯片的使用。

[0267] 具有CRI ≥ 80 的暖白色光的实施例:

[0268] 根据本发明的另一实施例,使用根据本发明的发光材料用于产生暖白色光、例如用于普通照明应用。具有根据本发明的发光材料的发射暖白色光的照明设备尤其能够达到“显色指数”(CRI) ≥ 80 、优选 ≥ 82 。

[0269] 能够使用尤其良好蓝色发射的LED、例如InGa_N-LED作为用于产生暖白色光的发光设备的辐射源,所述LED发射具有430nm-470nm、优选440nm-460nm、更优选445nm-455nm的发射主波长的光作为初级辐射。为了转换初级辐射,能够使用通式为 $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{D}$ 的根据本发明的发光材料作为第一发光材料,其中 $0.7 \leq a$ 、优选 $0.8 \leq a$ 、更优选 $0.84 \leq a$,其中 $a < 1$ 并且其中活化剂D的份额、优选铟以碱土金属的摩尔份额计占为 $\geq 1\%$ 、优选 $\geq 2\%$ 、更优选 $\geq 3\%$ 。

[0270] 例如能够使用通式为 $(\text{Gd}, \text{Lu}, \text{Y}, \text{Tb})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5(\text{O})_{12}:\text{RE}$ 的绿色黄色发射的石榴石作为第二发光材料,其中RE=稀土金属、优选Ce。石榴石优选具有通式 $\text{Y}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_5(\text{O})_{12}:\text{Ce}$,其中Ga的份额为 $0.2 \leq x \leq 0.6$ 、优选 $0.3 \leq x \leq 0.5$ 、更优选 $0.35 \leq x \leq 0.45$ 。

[0271] 在使用式为 $\text{Y}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_5(\text{O})_{12}:\text{Ce}$ 的石榴石发光材料取代式为 $\text{Lu}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_5(\text{O})_{12}:\text{Ce}$ 的石榴石发光材料的优点在于,首先提到的石榴石发光材料 $\text{Y}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_5(\text{O})_{12}:\text{Ce}$ 具有大约 $4.5\text{g}/\text{cm}^3$ - $5\text{g}/\text{cm}^3$ 的较低的密度,而然后提到的发光材料 $\text{Lu}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_5(\text{O})_{12}:\text{Ce}$ 具有大约 $6.7\text{g}/\text{cm}^3$ - $7\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度进而消耗更低质量的发光材料用于给定的应用。此外,因此能够使用更便宜的且更广泛采用的 Y_2O_3 取代 Lu_2O_3 作为用于制备发光材料的原材料,使得降低石榴石发光材料的采购价。

[0272] 使用根据本发明的第一发光材料与包含常规的2-5-8发光材料或 CaAlSiN_3 发光材

料的发光材料混合物相比显示出更高的吸收。令人惊讶地,在相同活化剂含量的情况下,在根据本发明的发光材料中吸收比在常规的2-5-8发光材料中显著更高。这可实现与常规的解决方案相比显著降低红色发射的发光材料的量并且可实现非常高的转换效率。同时,根据本发明的红色发射的发光材料的出色的光学特性实现非常高的光输出和高的转换效率与高CRI。

[0273] 在下文中应详细描述根据本发明的发光设备用于具有高CRI的普通照明应用的一些实施例。

[0274] 图51a示出对比实例1和2以及根据本发明的实施例1和2的表格式列表。在全部实例中使用具有446nm的主波长的蓝色发射的InGa_N-LED,在所述InGa_N-LED中标准硅酮囊封料中引入发光材料混合物,其中石榴石发光材料与常规的红色发射的发光材料或与根据本发明的红色发射的发光材料在硅酮囊封料中混合。

[0275] 在对比实例1中,铈激活的钇铝镓石榴石(在下列附图中简称为YAGaG)与常规的(Sr_{0.7}Ca_{0.3})AlSiN₃发光材料(在下列附图中简称为(SCASN))作为发光材料混合物按相对于蓝色LED的硅酮囊封件的总质量的15重量%的浓度引入,其中绿色发光材料与红色发光材料的比例为2.0(重量%比例)。绿色发光材料的绝对浓度为10重量%并且红色发光材料的绝对浓度为5重量%。此外,说明相对色温CCT、CRI、红色色调的R9值以及相对于对比实例2的相对转换效率。

[0276] 对比实例2包含镨铝石榴石(在下列附图中简称为LuAGaG)以及常规的2-5-8发光材料(在下列附图中简称为258)的混合物。与此相反,实施例1和2包含钇铝石榴石或镨铝石榴石连同不同的根据本发明的发光材料(在下列附图中简称为226)。

[0277] 从图51a的表格式列表中能够得出:全部对比实例和实施例显示出2700K±15K的范围中的相关色温CCT与高CRI≥80和10±1的高的R9。实施例1和2显示出相对于对比实例1和2提高的转换效率,但其中需要比在对比实例中更少量的红色发射的发光材料。尤其优选的是实施例1,因为在那使用至少的红色发射的发光材料并且此外也使用钇铝镓石榴石避免上述高成本的镨铝石榴石。

[0278] 图51b在此示出以对比实例1的红色发射的发光材料计的%量,所述发光材料的量必须用于该实施例或对比实例。在此明显可识别出:红色发射的发光材料与对于对比实例相比必须显著更少量地用于本发明的实施例1和2。

[0279] 如从图51c中显而易见的是,与常规的红色发射的发光材料相比,根据本发明的发光材料显示出在最大值一半高度上的光谱的半高宽FWHM非常低。

[0280] 图51d示出当前的对比实例和实施例的绿色发射的石榴石发光材料的发射光谱。在此可识别出:钇铝石榴石显示出在可见光谱的蓝色绿色的范围中的发射强度(470nm-520nm),所述发射强度比在其他绿色发射的石榴石发光材料中类似或更好。由于该原因,用该石榴石发光材料能够实现尤其成本低(避免镨)地实现具有高CRI的暖白色发射的发光设备。

[0281] 在图51e中示出相对于25℃下的绝对亮度的从室温至125℃的不同的绿色黄色发射的石榴石发光材料和绿色发射的正硅酸盐发光材料的热淬灭。从该图表能够中得出:与正硅酸盐发光材料相反,(Lu,Y)₃(Al,Ga)₅(O)₁₂:Ce³⁺类型的优选的发光材料在温度较高的情况下显示出仅非常低的热淬灭。

[0282] 在图51f中示出对比实例和实施例的所使用的不同的红色发射的发光材料的热猝灭对绝对亮度的负面影响。在此,根据本发明的发光材料显示出与最好的2-5-8发光材料类似的热猝灭,而其他的2-5-8发光材料 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ (2%) 显示出显著的猝灭。

[0283] 从图51g和51h能够中得出实施例1和2的LED的LED光谱。在这些光谱中可明显识别出在410nm和460nm之间的波长范围中的LED的未转换的蓝色初级辐射的峰值,以及转换的次级辐射的绿色红色份额。通过这些初级辐射成分和次级辐射成分的相加色彩混合产生具有高CRI的暖白色光。

[0284] 根据本发明的另一实施方式,提供一种用于产生具有 $\text{CRI} \geq 90$ 的暖白色光的发光设备,其中辐射源放射在430nm至470nm、优选440nm至460nm、更优选445nm至455nm之间的波长范围中的初级辐射,并且存在通式为 $(\text{Gd}, \text{Lu}, \text{Y}, \text{Tb})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5(\text{O})_{12}:\text{RE}$ 、优选 $(\text{Lu}, \text{Y})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5(\text{O})_{12}:\text{RE}$ 的石榴石作为第二发光材料,其中 RE =稀土金属、优选Ce。

[0285] 在用于产生具有 ≥ 90 的暖白色光的该发光设备中,在第一发光材料中金属为Sr和Ca,其中所述发光材料能够具有已经在上面描述的通式、尤其 $\text{Sr}(\text{Sr}_{1-a}\text{M}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{D}$,其中参数a适用于: $0.7 \leq a$ 、优选 $0.8 \leq a$ 、更优选 $0.84 \leq a$,其中活化剂D的份额为 $\geq 1.5\%$ 、优选 $\geq 3.5\%$ 、更优选 ≥ 4.5 摩尔%。

[0286] 在下文中应介绍具有高 $\text{CRI} \geq 90$ 的根据本发明的发光材料混合物的一些实施例。

[0287] 图52a示出对比实例1以及根据本发明的实施例1至4的表格概览,所述实施例除铈活化的黄色绿色发射的石榴石发光材料之外也还包含根据本发明的发光材料。使用具有已说明的主波长的InGaN-LED芯片作为初级辐射源,发光材料混合物设置在所述InGaN-LED芯片的光路中(发光材料混合物存在于标准硅酮封装料中)。测量在 $2700\text{K} \pm 30\text{K}$ 的相关色温(CCT)下实施。在此,可识别出:实施例1至4具有与常规的对比实例相比提高的转换效率。同时在根据本发明的发光材料中必须使用更少的红色发光材料。

[0288] 参照上一图52a,在图52b中示出在2700K和4000K的相关色温下的不同于实施例1的对比实例1的测量数据的对照。再次可识别出:根据本发明的实施例的转换效率对比实例的转换效率更高。

[0289] 图52c在左半部分中示出常规发光材料 $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3:0.4\%\text{Eu}$ 、和两种根据本发明的发光材料 $\text{Sr}(\text{Sr}_{0.84}\text{Ca}_{0.16})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:4.7\%\text{Eu}$ (在图表中用 $\text{Sr}(\text{Sr}, \text{Ca})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ (8%Ca, 4.7%Eu)表示)和 $\text{Sr}(\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.20})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:3.7\%\text{Eu}$ (在图表中用 $\text{Sr}(\text{Sr}, \text{Ca})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ (10%Ca, 3.7%Eu)表示)的波长的相关的反射率的图形视图。在此,由于铕份额的提高在300nm至600nm之间的波长范围中,表现出根据本发明的发光材料的较高的吸收。同时,根据本发明的发光材料显示出提高的转换效率。图52c的右侧图与根据本发明的实施例1(右侧条形图)相比示出在4000K或2700K的相关色温下的在对比实例1(左侧条形图)中的红色发光材料的高的消耗并且在此尤其变得明显的是:在包含新型的发光材料的根据本发明的发光材料混合物中必须使用显著更少的发光材料。

[0290] 在图52d中示出从室温至 85°C 的本发明的两个实施例与对比实例1对比的LED色度坐标的温度相关性的变化的图形对比。在此可识别出:LED色度坐标的位移与温度的相关性在对比实例1中比在本发明的实施例3和4中更明显地显示出来。

[0291] 图52e示出两种根据本发明的红色发射的发光材料与式为 $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3:0.4\%\text{Eu}$ 的常规的发光材料相比的发射光谱的对比。根据本发明的发光材料不同于常规的发光材

料在此显示出引起高的显色指数(CRI)和提高的效率的更小的半高宽FWHM。

[0292] 在图52f中示出在460nm的激发波长下不同的绿色发射的石榴石发光材料的发射光谱,所述石榴石发光材料在根据本发明的发光材料混合物中用于暖白色光应用。与其他绿色发射的石榴石发光材料相比,该石榴石发光材料在可见光谱的蓝色绿色的范围(470nm-520nm)中的发射强度是类似的或甚至更好。这允许良好的显色指数(高的CRI)。

[0293] 图52g和52h示出蓝色发射的LED的光谱,根据实施例1的发光材料混合物在2700K(图52g)或4000K(图52h)的相关色温的情况下引入到所述蓝色发射的LED的囊封料中。在这两个光谱中明显可识别出根据本发明的发光材料在红色和绿色的范围中的次级辐射的信号还有LED在蓝色范围中的未转换的初级辐射的发射。

[0294] 本发明的其他实施方式针对发光材料混合物或照明设备,其中在辐射源、例如蓝色LED的光路中设置至少三种发光材料。为了在给定的色度坐标中调整CRI或LED效率,能够使用具有多于两种发光材料的发光材料混合物。尤其在应用三种发光材料、例如绿色发射的发光材料、黄色发射的发光材料和红色发射的发光材料的情况下存在多种可能性,以获得具有特定色点的LED。但现有技术中的问题在于,许多常规的橙色红色发射的发光材料具有宽带的发射并且显著部分的红色光以对于人眼相对不敏感的范围发射。

[0295] 因此提出具有至少一种根据本发明的发光材料的发光材料混合物。这种根据本发明的发光设备因此具有主波长为300nm-500nm、优选400nm-500nm、更优选420nm-470nm的蓝色的LED作为用于初级辐射的辐射源。发光材料混合物包含至少一种红色发射的根据本发明的发光材料作为具有通式 $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{M}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{D}$ 的第一发光材料,其中M选自:Ca、Ba、Zn、Mg、优选Ca,一种具有500nm-570nm、优选510nm-560nm、更优选520nm-550nm的峰值波长的通式为 $(\text{Y},\text{Lu},\text{Gd},\text{Tb})_3(\text{Al},\text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 的黄色绿色发射的石榴石发光材料作为第二发光材料,以及通式为 $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{M}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{D}$ 的橙色红色发射的根据本发明的发光材料,其中M选自:Ca、Ba、Zn、Mg、优选Ca,或通式为 $\text{M}_2(\text{Si},\text{Al})_5(\text{N},\text{O})_8:\text{Eu}$ 的橙色红色发射的2-5-8发光材料,其中M=Ca、Sr、Ba,或具有580nm-650nm、优选590nm-640nm、更优选600nm-625nm峰值发射波长的用于根据本发明的发光材料或2-5-8发光材料的和500nm至600nm、优选525nm至575nm、更优选535nm至565nm峰值发射波长的用于石榴石发光材料的通式为 $(\text{Y},\text{Lu},\text{Gd},\text{Tb})_3(\text{Al},\text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 的黄色发射的石榴石发光材料作为第三发光材料。

[0296] 作为第一发光材料的根据本发明的红色发射的发光材料优选选择为,使得所述第一发光材料以与蓝色LED和石榴石发光材料和黄色红色发光材料组合的方式对于至少4000K至2700K、更优选5000K至2700K、还优选6500K至2400K的相关色温CCT的大范围得出 $\text{CRI} \geq 75$ 、优选 ≥ 80 、更优选 ≥ 85 并且更更优选 ≥ 90 。这最好通过以下方式实现:应用具有半高宽FWHM $\leq 85\text{nm}$ 、优选 $< 82\text{nm}$ 、更优选 $< 80\text{nm}$ 的、具有通式 $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ 的根据本发明的发光材料,其中 $a \geq 0.8$ 和钕份额为0.1摩尔%至10摩尔%、优选2摩尔%至5摩尔%。优选的根据本发明的发光材料在对于暖白色发光设备的典型的运行条件下具有高的温度稳定性和高的转换效率。

[0297] 作为第二发光材料使用的绿色黄色发射的石榴石发光材料例如能够具有通式 $\text{Lu}_3(\text{Al},\text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$,其中所述石榴石发光材料选择成,使得产生高的转换效率和温度稳定性。这例如能够通过选择具有1摩尔%-5摩尔%、优选1摩尔%-3摩尔%的铈份额和0摩尔%-50摩尔%、优选0摩尔%-30摩尔%的镓份额的通式为 $\text{Lu}_3(\text{Al},\text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 的石榴石发光材料来

进行,使得产生具有 $0 \leq x \leq 0.5$ 、优选 $0 \leq x \leq 0.3$ 的通式为 $\text{Lu}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 。同样可行的是:在石榴石发光材料的通用体系之内的其他元素组合、尤其其中镨的至少一部分通过铈在通式中取代的变型形式是可行的。

[0298] 作为第三发光材料能够优选使用如下发光材料,所述发光材料以与蓝色LED和石榴石发光材料以及红色发射的根据本发明的发光材料组合的方式在例如4000K-2700K、更优选5000K-2700K、最优选6500K至2400K的大CCT范围之上得出 $\text{CRI} \geq 75$ 、优选 ≥ 80 、更优选 ≥ 85 。例如能够使用通式为 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2(\text{Si}, \text{Al})_5(\text{N}, \text{O})_8:\text{Eu}$ 的次氮基正硅酸盐发光材料作为第三发光材料,其中峰值波长为580nm-650nm、优选590nm-640nm、更优选600nm-625nm,与0.1摩尔%至10摩尔%、优选0.1摩尔%至5摩尔%、还优选0.5摩尔%至3摩尔%的铈份额,以及30摩尔%-100摩尔%、优选40摩尔%至75摩尔%、更优选45摩尔%至55摩尔%的钡份额和0摩尔%至20摩尔%、优选0摩尔%至10摩尔%、还优选0摩尔%至5摩尔%的钙份额,其中铈份额选择成,使得所述铈份额与碱土金属和铈的总和得出100。

[0299] 替代地,也能够使用具有半高宽FWHM $< 85\text{nm}$ 、优选 $< 80\text{nm}$ 、还优选 $< 78\text{nm}$ 、通式 $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ 的根据本发明的发光材料作为第三发光材料,其中峰值波长为580nm-650nm、优选590nm-640nm、更优选600nm-625nm。为了实现该光谱特性,使用通式 $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ 的根据本发明的发光材料,其中 $a \geq 0.8$ 、优选 $a \geq 0.82$ 、更优选 $a \geq 0.85$,与0.1摩尔%至5摩尔%、优选0.1摩尔%至3摩尔%、最优选0.1摩尔%至2摩尔%的铈份额。

[0300] 此外能够使用具有500nm-600nm、优选525nm-575nm、更优选535nm-565nm的峰值波长的黄色发射的石榴石发光材料 $(\text{Lu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Y})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 作为第三发光材料。这尤其能够通过通式为 $\text{Y}_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 的石榴石发光材料实现,所述石榴石发光材料具有高的转换效率和温度稳定性。这例如能够通过以下方式实现:即使用具有1摩尔%至6摩尔%、优选1摩尔%至4摩尔%的铈份额和0摩尔%至50摩尔%、优选0摩尔%至25摩尔%的镱份额的通式的石榴石发光材料,使得产生得到 $\text{Y}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$,其中 $0 \leq x \leq 0.5$ 、优选 $0 \leq x \leq 0.25$,其中此外在该体系之内的其他元素组合也是可行的,例如通过镨至少部分地取代铈。

[0301] 在下文中与对比实例1和2相比应阐述根据实施例1和2的这种根据本发明的照明设备的特定的技术上的优点。

[0302] 图53a示出发光材料混合物的组成,以及浓度和在照明设备中的第一发光材料至第三发光材料的相应的比例,所述照明设备具有芯片面积为 1mm^2 的标准InGaN-LED。图53b示出各个CIE-色度坐标以及CRI和相应的转换效率,其中所述CIE-色度坐标以及CRI和相应的转换效率与设定为100%的对比实例1相对照。在此,再次可明确地识别出:根据本发明的实施例1和2具有比常规的对比如实例更高的LED效率。

[0303] 图53c连同对于人眼的白天观察的眼睛灵敏度曲线一起示出对比实例1和2以及实施例1和2的LED光谱的对比。在此可识别出:LED效率的上升的大部分与视觉效果的上相结合,所述部分通过以下方式实现:使用根据本发明的发光材料。尤其地,在人眼对光几乎不灵敏的光谱范围中的发射强度通过使用根据本发明的发光材料来减小。图53d示出对于对比实例和实施例的相对LED亮度与温度的相关性。根据本发明的照明设备在此与对比实例相比与在 23°C 下的亮度相比,在温度高的情况下具有在亮度方面更小的损失。

[0304] 用于LARP应用的实施例:

[0305] 根据本发明的另一实施方式,也能够应用激光器、例如激光二极管作为放射初级光的辐射源。在这种情况下有利的是:根据本发明的第一发光材料与激光器辐射源间隔开(LARP;“laser activated remote phosphor”,激光激活远程磷光粉)。这种LARP应用例如从PCT专利申请WO 2012/076296 A2、WO2011/098164 A1和WO 2013/110495 A2以及其他的专利申请DE 10 2012 209 172 A1、DE 10 2010 062 465 A1、DE 10 2011 002 961 A1和DE 10 2012 201 790 A1中已知,其通过参考并入本文。借助这种发光设备、例如投影仪能够实现比用常规的辐射源高得多的发光密度。

[0306] 在下列实施例中具有 $8.9\text{W}/\text{mm}^2$ 的辐射密度和446nm的峰值波长的蓝色LED激光二极管,其射束指向常规的或根据本发明的发光材料颗粒,所述激光二极管存在于具有用于反射的内表面的乌布利希球(Ulbricht-Kugel)的底部上。紧接着,收集和测量被反射的、被转换的光。这种试验安排模拟在LARP发光设备中的比例。

[0307] 在图54的表格中,在此,在对比实例6中用激光辐照常规的发光材料,而在实施例7中根据本发明的发光材料的实施方式用激光辐照。明显可识别出:在转换的光的601nm或597nm的主波长相似的情况下,视觉效果在根据本发明的发光材料中比在常规的发光材料中高出42%。在图55中示出相应的发射光谱,其中虚线对应于对比实例6和实线对应于实施例7。

[0308] 在图56的表格和图57的所属的发射光谱中,常规的发光材料和与图54的表格中相同的根据本发明的发光材料在对比实例7和实施例8中用激光辐照。在这些实验中也又示出与常规的发光材料相比,借助根据本发明的发光材料提高的视觉效果(提高了13%)。

[0309] 尤其在全部闪光灯应用中和还有在根据本发明的发光材料的其他转换应用、例如普通照明应用和只要其不为完全转换,就也仍能够存在辐射源的未转换的初级辐射的份额,即使这未明确提及的话也如此。通过这些未转换的初级辐射与转换的次级辐射的混合产生发光设备的总发射。例如如更上面已经描述的那样,具有根据本发明的发光材料的发射暖白色光的照明应用能够通过以下方式实现:InGaN-LED的蓝色初级辐射借助根据本发明的发光材料转换成红色份额,以及借助绿色黄色发射的发光材料转换成绿色黄色的份额,其中于是通过蓝色初级辐射和这两种已转换的次级辐射的相加性的颜色混合得出暖白色光作为照明设备的总发射。

[0310] 具有不同Eu掺杂物质浓度的实施例:

[0311] 在图58a至58c中示出式 $\text{Sr}(\text{Sr}_{0.86}\text{Ca}_{0.14})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ 的根据本发明的发光材料的不同实施方式的相对目测的光致发光强度和光致发光的相对强度和主波长与铕的增加的活化剂浓度的相关性。在此,随着铕掺杂物质的浓度增加,根据本发明的发光材料的发射主波长朝橙色至红色的色彩范围的更高的波长位移(见图58a),其中0.1摩尔%-大约0.4摩尔%的光致发光的相对强度升高并且然后在铕的活化剂浓度进一步升高的情况下再次下降(见图58b)。关于光致发光的相对强度优选1摩尔%-10摩尔%Eu,或2摩尔%-5摩尔%的浓度范围。借助眼睛灵敏评估的相对的发光的相对强度也尽可能表现地类似于光致发光的相对强度,所述借助眼睛灵敏评估的相对的发光的相对强度同样地随着Eu活化剂浓度升高而增强并且从大约4摩尔%至大约20摩尔%起再次下降(见图58c)。在此,考虑人眼对于白天观察的灵敏度。关于发光的光致发光强度优选0.4摩尔%-10摩尔%的Eu,或1摩尔%-5摩尔%铕的活化剂浓度。

[0312] 具有其他共掺杂物质或不同于Eu的其他掺杂物质的实施例:

[0313] 在下文中应详细描述具有通式为 $\text{Sr}_{(1-x-h)}(\text{Sr}_a\text{M}_{1-a})_{(1-y-i)}\text{A}_{(x+y)}\text{B}_{(h+i)/2}\text{E}_{(h+i)/2}\text{Si}_{(2-z)}\text{G}_z\text{Al}_2\text{N}_6:\text{D}$ 和 $\text{Sr}_{(1-x)}(\text{Sr}_a\text{M}_{1-a})_{(1-y)}\text{B}_{(x+y)}\text{Si}_{2-(x+y)}\text{Al}_{2+(x+y)}\text{N}_6:\text{D}$ 的根据本发明的发光材料的另一实施例。

[0314] 图59a示出根据本发明的发光材料的五个不同的实施方式的标称的组成,其中在第一发光材料中共掺杂Cu,在第二发光材料中共掺杂Zn并且在第三发光材料和第四发光材料中共掺杂由La和Li构成的混合物,所述混合物替代碱土金属Sr和Ca。在后一种发光材料中La和Al替代碱土金属Sr和Ca以及Si。在表格中说明不同发光材料的光谱特性、尤其在CIE色彩空间中的色度坐标、在450nm和470nm之间的平均漫反射($R(450-470)$)、视觉效果Vs($V_s = \text{LER}/683 [\text{lm/W}]$,其中LER=光输出)、主波长 λ_{dom} 、在最大值一半高度上的光谱宽度FWHM。可明显识别出:具有不同金属的共掺杂如何影响该发光材料的视觉效果还有全部其他的光谱特性。下列图59b至59f示出这些根据本发明的发光材料的发射光谱。

[0315] 图59g示出上述共掺杂的根据本发明的发光材料的X射线衍射图的总览表。在此,用箭头分别标记特征性的X射线反射,所述X射线反射还引起这些共掺杂的根据本发明的发光材料的晶体结构排列成单斜晶的空间群 $P2_1$ 。

[0316] 图60a以表格的概览的方式示出根据本发明的发光材料的不同的实施方式,其中不存在碳并且在其他两种情况下存在不同量的碳以用于共掺杂。发光材料分别具有以碱土金属计占的3摩尔%Eu的相同的活化剂浓度。类似于图59a,在此也又列出不同发光材料的光谱特性,其中“质心WL”(“centroid WL”)表示发射光谱的质心波长,所述质心波长是存在于发射光谱中的频率的加权平均值。表格示出,通过用碳共掺杂引起发光材料的发射光谱的红移,这例如能够用于改进根据本发明的发光设备的显色指数。下列图60b示出图60a的表格的不同发光材料的发射光谱。在此,明显可识别出由于用碳共掺杂引起的红移。

[0317] 图61a的表格示出具有不同活化剂的根据本发明的发光材料的不同实施方式。在表格中的第一发光材料中使用Eu、Ce和Li的混合物,而在其他发光材料中锰Mn或铈Ce用作活化剂。明显可识别出:不同的活化剂引起发光材料在CIE色彩空间中的不同的色度坐标并且视觉效果也强烈地与活化剂的性质相关。也还在该主波长和FWHM中还能够观察到大的区别。在下列图61b至61d中示出具有不同活化剂的这些发光材料的发射光谱。

[0318] 图62a至62e示出根据本发明的发光材料的不同特性,所述发光材料与具有由锂和铕构成的混合物作为活化剂的发光材料相比,仅具有铕作为活化剂。

[0319] 图62a与两种不同的根据本发明的发光材料 $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ 和 $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu},\text{Li}$ 相比针对用于 $\text{Sr}(a=2x-1)$ 的不同的数值x或a示出具有在式为 $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ 的常规发光材料的一半最大值FWHM中的宽度的图形。明显可识别出:常规的发光材料具有更大的半高宽半高宽,而这两种根据本发明的发光材料显示出更小的半高宽半高宽,其中半高宽半高宽尤其能够通过用Li共掺杂进一步减小。

[0320] 在图62b中示出两种根据本发明的发光材料的热猝灭,其中积分的发射强度对温度比进行绘制。在此,相对于仅具有铕作为唯一的活化剂的根据本发明的发光材料,用锂共掺杂来降低热猝灭。

[0321] 在图62c中示出两种根据本发明的发光材料的发射光谱的对比,其中一种发光材料仅用铕掺杂并且第二发光材料用由铕和锂构成的混合物掺杂。这两种发光材料显示出大

约604.5nm的主波长,但其中具有活化剂混合物Eu,Li的根据本发明的发光材料的发射的半高宽半高宽再次降低。

[0322] 在图62d中以表格的方式对于不同的根据本发明的发光材料列举出关于最重要的光谱特性、尤其在CIE色彩空间中的色度坐标、视觉效果 V_s 、主波长 λ_{dom} 和发射的半高宽半高宽FWHM的概览。如已经在上面描述的那样,变得明显的是:具有铕和锂掺杂的根据本发明的发光材料的发射的半高宽半高宽比仅具有铕掺杂的根据本发明的发光材料的发射的半高宽相比更小。此外,也可识别出:与其他根据本发明的发光材料相比,用铕和锂共掺杂的发光材料的提高的量子效率。

[0323] 在图62e中示出发光材料 $Sr(Sr_aCa_{1-a})Si_2Al_2N_6:Eu$ (下面)和 $Sr(Sr_aCa_{1-a})Si_2Al_2N_6:Eu,Li$ (上面)的X射线衍射图。在此,用箭头突出 $Sr(Sr_aCa_{1-a})Si_2Al_2N_6$ 发光材料家族的新型的晶体结构的特征性的X射线衍射反射。这两种根据本发明的发光材料因此都具有在空间群 $P2_1$ 中相同的单斜晶的晶体结构。

[0324] 在图63至73b中示出具有根据本发明的发光材料的发光设备30的不同的示例性的实施方式的横截面。发光设备例如能够是发射白色光、尤其是暖白色光和/或冷白色光的发光设备,或者是红色发射或红色橙色发射的发光设备。这尤其能够在汽车领域中、例如用作方向指示灯或刹车灯。应用在交通信号灯、RGB应用或用于“按需选色”应用、用于普通照明应用、例如街道照明或室内照明以及闪光灯应用也是可行的。这些发光设备能够分别以具有或没有反射器罐的方式实现,其中多芯片设备例如用于闪光灯应用也是可行的,其中多个初级辐射源组合在一个发光设备中。例如能够使用LED、激光二极管或者还有OLED作为初级辐射源。

[0325] 图63在此示出辐射源35、例如InGaN-LED的形式的LED,所述辐射源设置在反射器罐65中,所述反射器罐能够反射辐射源35的辐射。在该辐射源之上设置第一基体材料50,在所述基体材料中嵌入根据本发明的发光材料作为第一发光材料40。该发光材料能够吸收由辐射源35放射的初级辐射、例如300nm至570nm、优选300nm至500nm的波长范围中的蓝色光并且发射570nm至800nm、优选580nm至700nm、更优选590nm至650nm的波长范围中的橙色红色波长范围中的次级辐射。次级辐射在此也能够580nm至630nm或590nm至620nm的波长范围中发射。根据本发明的发光材料因此能够单独用于将初级光完全转换或部分转换成红色的次级辐射,其中根据本发明的发光材料如上述那样以与其他发光材料组合的方式也能够用于产生例如白色光。

[0326] 第一基体材料能够包括大量的材料,所述材料不仅对于初级辐射,而且也对于通过转换形成的次级辐射是透明的。第一基体材料尤其能够选自:玻璃、硅酮、环氧树脂、聚硅氧烷、聚甲基丙烯酸酯和聚碳酸酯,以及其组合物。尤其能够使用聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)作为聚甲基丙烯酸酯。此外,发光材料也能够作为陶瓷的转换元件存在。

[0327] 图64示出发光设备的另一实施方式,其中根据本发明的第一发光材料40直接在辐射源35上方设置在单独的层中。该层例如能够是陶瓷转换元件、玻璃中磷光粉或硅酮转换元件,将第一发光材料嵌入所述转换元件中。在该实施方式中也确保初级辐射有效地转换成次级辐射。

[0328] 图65的发光设备为所谓“远程磷光”构造方案,其中具有包含根据本发明的第一发光材料40的第一基体材料50的层经由中间空间60与辐射源35间隔开。在这种设备中尤其也

能够确保:初级辐射转换成次级辐射不由于由辐射源放射的热而受损。

[0329] 但备选地,根据图66的实施方式也是可行的,其中体积囊封料在辐射源35上方产生,所述体积囊封料的第一基体材料35包含第一发光材料颗粒和第二发光材料颗粒40和45的混合物。

[0330] 此外可行的是:根据本发明的第一发光材料40直接设置在辐射源35上,例如其呈硅酮转换元件、玻璃中的荧光粉或陶瓷转换元件的形式(见图67)。第一发光材料40在此再次嵌入在第一基体材料50中或作为陶瓷转换元件存在。第二发光材料45嵌入在包括包围辐射源的、包括第二基体材料55的囊封料中。如果第二发光材料吸收通过第一发光材料产生的次级辐射的波长范围并且作为具有更长波长的光再次发射,那么这种设置尤其能够是有利的。反之,第一发光材料也能够设置在环绕的囊封料中并且第二发光材料直接设置在辐射源上作为转换元件。

[0331] 图68a和68b示出替选的实施方式,其中第一发光材料或第二发光材料相对于各其他发光材料在辐射源35的初级辐射的光路中设置在下游。当设置在下游的发光材料应重吸收并且转换设置在上游的发光材料的通过转换产生的初级辐射时,这种设置还有根据图67的设置是有利的,或者有利的是:设置在上游的发光材料在相反设置的情况下吸收在辐射源的光流中设置在下游的发光材料的辐射的一部分,但这是不期望的。

[0332] 在图69和图70中绘制具有根据本发明的第一发光材料40的发光设备的不同的实施方式,其中第一基体材料50作为囊封料或作为小板设置在辐射源35的上方。该设置借助中间空间60与相干过滤器或滤光玻璃70分开。滤光玻璃例如能够用于吸收特定波长范围的转换的光或用于吸收初级辐射的未转换的份额,使得能够使用这种发光设备用于将初级辐射尽可能完全地转换成次级辐射,其中所述滤光玻璃能够作为玻璃板、在囊封料中的过滤颗粒或用于过滤的、吸收辐射的第二发光材料存在。关于第一发光材料与过滤颗粒的组合就此将申请日为2014.4.17的德国专利申请DE 10 2014 105 588.8的全部内容并入本文,其中所述组合也能够包含第二发光材料。

[0333] 图71和图72示出具有根据本发明的发光材料的发光设备的另一实施方式,其中包含发光材料的层通过中间空间60相互间隔开。在此,在这两个图的各个设备中,第一发光材料40和第二发光材料50也能够分别调换。

[0334] 图73a和图73b分别示出适合用于闪光灯应用的发光设备30的可行的实施方式的横截面图。在此,两个辐射源35作为LED芯片设置在反射器罐65中(图73a)或存在于两个单独的反射器罐65中(图73b)。在这两个LED芯片上设置发光材料颗粒40和45,其中LED芯片具有设置在其光路中的不同的发光材料混合物/发光材料。以该方式例如两个LED或LED模块能够存在于发光设备之内,所述发光设备发射不同色温和/或色彩的光(例如冷白色和暖白色或琥珀色)。在光路中连接在发光材料和/或发光材料混合物下游的透镜75用于混合由这两个LED或LED模块发射的辐射,使得发光设备的由这两个LED或LED模块的辐射的混合产生的总发射由外部的观察者察觉。通过用不同的驱动电流运行这两个LED或LED模块,因此由发光设备输出的总发射能够关于其色彩和/或色温单独地调整。

[0335] 在下文中,根据本发明的发光材料的实施方式通过与上述公开内容相比替选的特征来描述,但所述特征与上述公开内容保持一致。

[0336] 提出一种发光材料。此外提出一种用于制备这种发光材料的方法和这种发光材料

的应用。

[0337] 待实现的目的在于:提供一种光谱类似的窄带的在红色光谱范围中发射的发光材料。

[0338] 此外,通过具有独立权利要求的特征的一种发光材料、通过一种方法并且通过一种应用来实现该目的。优选的改进方案是从属权利要求的主题。

[0339] 根据至少一个实施方式,发光材料构建用于发射红色光。红色光意味着,发光材料发射具有在585nm和640nm之间、尤其在590nm和615nm之间的主波长的辐射,其中包括边界值。

[0340] 主波长尤其是如下波长,所述波长作为CIE标准比色图表的光谱色线与直线的交点得出,其中所述直线始于CIE标准比色图表中的白色点伸展穿过辐射的实际色度坐标。一般地,主波长偏离最大强度的波长。尤其地,与最大强度的波长相比,主波长在红色光谱范围中位于更小的波长中。

[0341] 根据至少一个实施方式,发光材料具有化学式 $\text{Sr}_x\text{Sr}_{1-x}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ 。可行的是:发光材料具有其他元素、例如杂质的形式的元素,其中这些杂质共计优选最多具有按重量份额计占发光材料最多0.1千分率或10ppm,即每百万分率的重量份额。

[0342] 根据发光材料的至少一个实施方式,适用的是 $x > 0.8$ 或 $x \geq 0.82$ 或 $x \geq 0.85$ 或 $x \geq 0.89$ 。替选地或附加地,适用的是, $x \leq 1$ 或 $x < 1$ 或 $x \leq 0.98$ 或 $x \leq 0.95$ 或 $x \leq 0.92$ 。

[0343] 根据至少一个实施方式,通过Eu替代的Sr晶格位置的份额为至少0.01%或0.1%或0.35%或0.5%。替选地或附加地,该份额为最高10%或5%或3%或2.2%或1.8%。

[0344] 根据至少一个实施方式,当斜方晶的描述以结晶学的晶胞为基础时,发光材料在X射线结构分析中具有具有密勒指数 $\bar{1}\bar{2}1$ 的反射。在该说明中对称等价的描述、如 $\bar{1}\bar{2}1$ 包括在内。

[0345] 在至少一个实施方式中,发光材料构建用于发射红色光并且优选用于用蓝色光激发并且具有化学式 $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$,其中 $0.8 < x \leq 1$ 。在0.1%和5%之间的Sr晶格位置的份额通过钪替代,其中包括边界值。在X射线结构分析中,发光材料在斜方晶的描述中具有密勒指数为 $\bar{1}\bar{2}1$ 的反射。

[0346] 可在紫外光谱范围至蓝色绿色光谱范围中激发的、发射红色光的发光材料对于制造白色发光二极管是非常重要的。特别在具有低色温的发光二极管、所谓的暖白色发射的发光二极管的情况下,和/或在具有高的显色指数的发光二极管的情况下,这种发光材料是必需的。也在大量其他应用中、例如对于显示器背光照明,所谓的按需选色应用或者也对于橙色和红色的完全转换型发光二极管,这种发光材料是必需的。以与有机发光二极管、简称OLED组合的方式使用同样是可行的。在此所描述的发光材料能够用于这种应用。

[0347] 根据至少一个实施方式,根据发光材料的组成,发光材料在粉末衍射图中在用单色的Cu-K α 1-辐射辐照的情况下在角 2θ 为 36.7° 和 37.0° 之间的情况下具有反射。该反射的精确的位置与发光材料的化学式中的参数 x 相关。该反射的强度、尤其相对于主反射的强度,优选为至少0.3%或0.5%和/或最多10%或8%或5%或4%。

[0348] 根据至少一个实施方式,发光材料的主波长为至少596nm或598nm。替选地或附加地,主波长为最多606nm或604nm。最大强度的波长例如为至少605nm或610nm和/或最多630nm或625nm。

[0349] 根据至少一个实施方式,发光材料具有至少70nm或75nm或78nm的最大值一半的高度上的光谱半高宽、简称FWHM或英文为Full-width at half maximum。该光谱宽度优选为最多90nm或87nm或84nm或82nm。

[0350] 根据至少一个实施方式,发光材料在蓝色光谱范围中具有吸收最大值、尤其相对吸收最大值。蓝色光谱范围尤其表示最少400nm和/或最多480nm的波长。例如,吸收最大值为最少410nm或420nm和/或最多450nm或440nm处。

[0351] 发光材料的光谱特性的上述值尤其在室温下、即在大约300K下是适用的。

[0352] 此外,提出一种用于制备这种发光材料的方法。发光材料的特征因此也针对方法公开并且反之亦然。

[0353] 在至少一个实施方式中,方法具有至少下列步骤,优选按给出的顺序:

[0354] A) 提供Sr、Al、Si和Eu以及可选地Ca的作为固体存在的反应物,

[0355] B) 混合反应物,

[0356] C) 在氮氢混合气气氛下将反应物加热到至少1500°C并且成形退火饼,并且

[0357] D) 将退火饼碾碎成发光材料。

[0358] 根据方法的至少一种实施方式,至少步骤C) 或者还有全部步骤在大气压强下进行。尤其地,方法于是不在高压条件下进行。优选地,大气压强和/或总压强位于0.9bar和1.5bar或0.95bar和1.05bar之间,其中包括边界值。

[0359] 能够应用各纯的金属或者还有具有相应的金属的金属合金作为反应物和作为锶、铝和/或钙的源。同样地,能够使用所述金属的硅化物、氮化物、氮氧化物、卤化物和/或氧化物作为反应物。此外,能够使用所述化合物的混合物。

[0360] 能够使用金属硅化合物、氮化硅、碱金属硅化物、硅二酰亚胺或所述化合物的混合物作为反应物或硅源。优选使用氮化硅和/或金属硅。

[0361] 金属的铕、铕合金、氧化铕、氮化铕或卤化铕能够用作Eu的源或反应物。同样能够使用所述化合物的混合物。优选氧化铕用作铕的反应物。

[0362] 根据至少一个实施方式,添加熔剂和/或助溶剂用于改进结晶度和/或用于支持晶体增长。为此优选考虑所使用的碱土金属的含硼化合物、氯化物、氟化物和/或卤化物。也能够采用由两种或多种助熔剂或熔剂构成的组合物。特别地,下列物质的至少一种尤其用作助熔剂或熔剂:LiF、LiCl、NaF、NaCl、SrCl₂、SrF₂、CaCl₂、CaF₂、BaCl₂、BaF₂、NH₄Cl、NH₄F、KCl、MgF₂、MgCl₂、AlF₃、H₃BO₃、B₂O₃、Li₂B₄O₇、NaBO₂、Na₂B₄O₇、LiBF₄。

[0363] 根据至少一个实施方式,根据发光材料的化学式称重原始物质、尤其用于Sr、Ca、Al和/或Si以及Eu的原始物质。以过量称出碱土成分以便补偿在合成期间可能出现的蒸发损失是可行的。

[0364] 根据至少一个实施方式,步骤E) 紧接着步骤D)。在步骤E) 中进行发光材料的进一步退火,也可称作回火(Tempering)。退火尤其在至少1500°C的温度下并且优选在氮气气氛或氮氢混合气气氛下进行。氮氢混合气表示由N₂和H₂构成的混合物。步骤D) 和步骤E) 中的至少1500°C的温度优选施加至少四小时或六小时。例如在步骤D) 和步骤E) 中分别施加1650°C ± 50°C的温度。

[0365] 根据至少一个实施方式,反应物的混合在球磨机中或在滚筒混合器中进行。在混合过程中能够有利的是:将条件选择成使得大量能量引入到待混合物料中,由此引起反应

物的研磨。混合物的借此提高的均匀性和反应性能够对所得到的发光材料的特性产生正面影响。

[0366] 通过有针对性地变化堆积密度或通过改变反应物混合物的积聚,能够减少副相的产生。此外,能够影响粒度分布、粒度形态和/或所得到的发光材料的产率。对此尤其适合的技术是筛分和造粒,还在使用适合的添加剂的条件下进行筛分和造粒。

[0367] 根据至少一个实施方式,尤其在由钨、钼或氮化硼构成的坩埚中进行回火。回火优选在气密的炉中在氮气气氛中或在氮气/氢气气氛中进行。气氛能够是流动的或静态的。此外,碳能够以精细散布的形式存在于炉腔中。发光材料的多次回火也是可行的,以便改变结晶度或粒度分布。其他的优点能够是较低的缺陷密度,结合发光材料的改进的光学特性和/或发光材料的更高的稳定性。在多次回火之间,能够以不同的方式处理发光材料或能够向发光材料添加物质,如熔剂。

[0368] 为了研磨发光材料,例如能够使用臼式研磨机、流化床式研磨机或球磨机。在研磨时应注意的是:将产生的碎片颗粒的份额保持得尽可能地低,因为所述碎片颗粒能够使发光材料的光学特性变差。

[0369] 发光材料能够附加地被洗涤。为此,发光材料能够在水中或在含水的酸,如盐酸、硝酸、氢氟酸、硫酸、有机酸或所述酸的混合物中洗涤。替选地或附加地,发光材料能够在碱、如氢氧化钠、氢氧化钾、氨水溶液或由其构成的混合物中洗涤。替选地或附加地,在有机溶剂、如丙酮、丙醇和/或苯酚中洗涤是可行的。洗涤优选在研磨之后进行。

[0370] 根据至少一个实施方式,例如通过回火、进一步退火、研磨、筛分和/或洗涤来移除副相、玻璃相或其他杂质并且进而改进发光材料的光学特性。也可行的是:通过这种处理用来有针对性地分离或溶解小的发光材料颗粒并且针对应用影响粒度分布。此外,通过这种处理能够有针对性地改变发光材料颗粒的表面,例如从颗粒表面中移除特定的组成部分。这种处理也能够结合随后的处理引起发光材料的改进的稳定性。

[0371] 此外,提出这种发光材料的应用。应用的特征因此也针对方法以及发光材料公开并且反之亦然。

[0372] 在至少一个实施方式中,发光材料应用在发光二极管中。发光二极管包括至少一个在运行中发射在蓝色光谱范围中的半导体芯片。发光材料沿着辐射路径设置在半导体芯片的下游。

[0373] 由半导体芯片产生的蓝色光部分地或完全地由发光材料吸收并且转换成红色光。存在其他发光材料、尤其用于产生绿色和/或黄色光是可行的。此外,由发光二极管优选发射混合辐射,该混合辐射包含半导体芯片的蓝色光和发光材料的转换的辐射以及其他发光材料的绿色光和/或黄色光。

[0374] 紧接着,参考附图根据实施例详细阐述在此所描述的发光材料。相同的附图标记在此说明各个附图中的相同的元件。然而在此不示出按比例的关系,更确切地说,为了更好的理解能够夸张大地示出各个元件。

[0375] 附图示出:

[0376] 图74示出实施例的和在此描述的发光材料的称重和其发射的色度坐标的变型形式的称重,

[0377] 图75至87示出在用蓝色光激发时的在此描述的发光材料的特性的示意图,

[0378] 图88至90示出在此描述的发光材料的X射线结构分析的数据,

[0379] 图91示出在此描述的发光材料的结构的示意图,并且

[0380] 图92示出在此描述的发光材料的变型的结构的示意图。

[0381] 在此描述的发光材料的实施例能够如下制备:

[0382] 使用组成结构的元素的二元的氮化物、即 Ca_3N_2 、 Sr_3N_2 、 AlN 和 Si_3N_4 作为用于合成化学式为 $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ 的发光材料的反应物。因为在此涉及强氧化灵敏的和水解灵敏的物质,所以在所谓的手套箱 (Glove-Box) 中、在具有 $0_2 < 1\text{ppm}$ 和 $\text{H}_2\text{O} < 1\text{ppm}$ 的 N_2 气氛下操作。附加地,为了掺杂 Eu^{2+} 使用 Eu_2O_3 。称重进行成,使得存在下列原子比例: $\text{Ca}:\text{Sr}:\text{Al}:\text{Si}:\text{Eu} = (1-x):x:1:1:y$,其中 y 对应于掺杂度、即 Sr 的通过 Eu 取代的晶格位置的份额。附加地添加不同的助熔剂,见图74中的表格。反应物混合物在保持上述原子比例的条件下称重为50g-100g的总重,同样见图74中的表格。

[0383] 反应物混合物连同 ZrO_2 球一起被提供到PET混合容器中并且在手套箱中在滚动台 (Rollenbank) 上混合6h。紧接着,球从混合物移除并且粉末被转移到封闭的钼坩埚中。所述钼坩埚被置入钨外罩坩埚、即由钨构成的半圆形的开口管的中并且转移到管式炉中。在运行时间期间,具有92.5% N_2 和7.5% H_2 的氮氢混合气流以3l/m穿流管式炉。在管式炉中,混合物以250k/h的速率加热到1650°C,在所述温度下保持4h并且紧接着以250k/h冷却到50°C。产生的退火饼在炉冷却之后取出,用臼式研磨机碾碎并且经由具有31 μm 筛目大小的筛来筛选。筛分粒度 $< 31\mu\text{m}$ 是所应用的发光材料。

[0384] 可选地能够在筛选之后进一步退火、回火和/或洗涤。

[0385] 在图74中的表格中也列出例如以g为单位的称重 m 以及产生的色度坐标 $\text{CIE } x$ 、 $\text{CIE } y$,也称作色彩轨迹 (color locus) 或色坐标 (chromaticity coordinate)、在用460nm的蓝色光激发下和在完全吸收蓝色光下的CIE标准比色图表中的各发光材料的发射光谱。在表格中的实施例适用于 $0.8 \leq x \leq 1$ 。

[0386] 在图75至图78中示出由发光材料发射的辐射的特性。

[0387] 在图75中示出发射光谱并且在图76中示出 $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Al}_2\text{SiN}_3:\text{Eu}$ 发光材料的漫反射光谱。相对于强度 I 和反射率 R 绘制出波长 λ 。发射光谱示出具有 $x=0.9$ 的发光材料的出乎意料的光谱窄的发射。同时具有 $x=0.9$ 的发光材料的特征在于强烈的吸收,见图3。在此,吸收得出近似为 $1-R$ 。

[0388] 在图77中示出发射的光谱的半高宽FWHM与 Sr 含量的相关性、即在 $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ 中的参数 x 的相关性。在直至80%的 Sr 含量、即 $x=0.8$ 时都观察到半高宽FWHM随 x 升高而极其小地变化。令人惊讶地,从 Sr 含量 $> 80\%$ 起突然地观察到半高宽FWHM的突然下降。

[0389] 在图78中类似于图77示出光谱的半高宽FWHM与参数 x 的相关性。附加地,说明由发光材料发射的光谱的主波长 λ_{dom} 以及 Eu 含量。与具有仅较低的 Sr 份额的常规的发光材料相比,具有90% Sr 的发光材料在类似的主波长 λ_{dom} 的情况下令人惊讶地示出小得多的半高宽FWHM。半高宽FWHM的突然下降几乎与样本的所使用的 Eu 含量无关。

[0390] 在高的内量子效率 QI 和外量子效率 QE 同时高的情况下,具有 $x \geq 0.8$ 的发光材料的特征在于发射的小的半高宽FWHM和极高的视觉效果 LER ,见图79中的表格。此外,说明相对亮度 B 。为了计算外量子效率 QE ,考虑在450nm至470nm的范围中漫反射的平均值,测量在压制的粉末片中在460nm的激发波长处进行。

[0391] 在图80中示出不同的发射暖白色光的发光二极管、简称LED的转换效率的对比。分别使用由两种发光材料构成的混合物,其中发射绿色光的发光材料G保持相同并且红色发射的发光材料R改变。在横坐标轴上,说明发射红色光的发光材料R的类型。纵坐标轴说明相对效率E。发光材料的激发借助具有446nm主波长的蓝色发射的半导体芯片进行。

[0392] 全部发光材料混合物调节为,使得在CIE标准比色图表中色度坐标达到接近具有大约2700K的相关色温CCT的普朗克轨迹(Planck)。全部测量的LED的显色指数CRI位于 80 ± 1 。全部使用的红色发光材料R示出大约 $600.5\text{nm} \pm 1\text{nm}$ 的类似的主波长。

[0393] 如图80中示出的发光材料混合物的其他数据也能够从图81中的表格中得出。附加说明的是,相对效率E、发光材料浓度c以及绿色发光材料G和红色发光材料R的量比V。

[0394] 在图82中示出发射暖白色光的不同的LED的显色指数和转换效率的对比。分别使用由两种发光材料构成的混合物,其中绿色发光材料G保持不变并且红色发光材料R改变,类似于图81中的表格。全部发光材料混合物调节为,使得色度坐标达到接近具有大约2700K的相关色温CCT的普朗克轨迹。与具有仅80%Sr的红色发光材料的LED相比,具有90%Sr的新型发光材料的、产生暖白色光的LED的效率E,其通过柱图说明,显示出明显更高的效率并且同时显示出改进的显色性CRI,显色指数用符号表示为菱形。

[0395] 图82中的LED测量的其他数据从图83中的表格中得出,类似于图81中的表格。在此,在大约2700K的相关色温CCT下的具有90%Sr的新型的红色发光材料的、产生暖白色光的LED的效率E也明显更高并且此外能够实现提高的显色指数CRI。

[0396] 由材料体系 $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ 构成的红色发光材料经受水解测试,以便评估发光材料相对于空气湿度的抗老化稳定性,见图84。为此,相应的发光材料粉末在 130°C 和100%相对空气湿度下贮存40h。在这种处理之前和在这种处理之后测量发光材料在450nm和470nm之间的蓝色光谱范围中的吸收A。蓝色光谱范围中的吸收能力的减少视作发光材料相对于水解的稳定性的度量、即发光材料在水存在下的分解。首先,随着Sr含量的增加,水解灵敏度强烈增加。然而,令人惊讶地是,具有90%Sr的新型的发光材料与具有80%Sr份额发光材料相比水解更稳定。

[0397] 在图85中示出两种红色发光材料相互对比的温度猝灭性能、英文thermal quenching。这两种发光材料都具有具有大约600nm的主波长的类似的发射色彩。与参考发光材料相比,尽管Eu含量较高,但具有高Sr含量的新型发光材料以令人惊讶地示出随着温度增加,发射强度I的较小的减少。

[0398] 在图86中图示出相对发射强度I与作为活化剂的Eu含量的相关性。Eu含量在此以百分比说明。

[0399] 关于出自体系 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$ 的发光材料已在文献中报道:随着活化剂含量增加、尤其 $>0.8\%\text{Eu}$,转换效率停滞,见在EP 2 135 920 A1中的表格。

[0400] 具有高Sr含量的新型发光材料令人惊讶地显示出与其不同的表现。随着Eu含量的增加,发射强度I也在Eu含量 $>1\%$ 时近似线性地增加。这种特性为应用提供多种技术优点、尤其实现更低的发光材料需求和具有更大CIE x的色度坐标的可能性。

[0401] 在图87中对于具有 $x=0.9$ 的新型发光材料 $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ 示出发射的主波长 λ_{dom} 与活化剂含量y的相关性。随着活化剂含量增加,发光信号近似线性地朝更大波长位移。由此,例如能够提高发射暖白色光的LED的显色指数CRI,也见根据图80至82的LED实施

例。

[0402] 在图88中示出借助在此描述的合成制备的发光材料 $\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ 的X射线粉末衍射图。令人惊讶地,由氮化锶、氮化钙、 AlN 、 Si_3N_4 和 Eu_2O_3 制备的发光材料在大气压下是X射线学纯相的。没有观察到副相、如 AlN 或 $(\text{Sr},\text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 的反射。

[0403] 在图89中示出具有不同 x 值的发光材料 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ 的X射线粉末衍射图,所述发光材料借助在此描述的合成制备。从 $x>0.8$ 的取代程度起,观察到:在 36.7° 至 37.0° 的 2θ 处附加的反射 R 的出现。该反射不能够用已知的 $(\text{Sr},\text{Ca})\text{AlSiN}_3$ 的结构模型阐述。反射 R 也能够不与数据库中的化合物相关联。

[0404] 在斜方晶的描述中,反射 R 出自晶格平面 $1\bar{2}1$ 。该反射的准确的位置与取代程度 x 相关。如果反射 R 是也许未识别的异相,那么不期望该位移。

[0405] 为了描述在此描述的、新型的发光材料的结构,按照在下文中描述的步骤的顺序实施。在图90中的表格中存在结果、重要的 R 值和基本的精修参数的总结。

[0406] 1) 用出自ICSD 98-041-9410中的已知的相 $\text{Sr}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{AlSiN}_3$ 、出自ICSD 98-060-8626的 AlN 和出自ICSD 98-004-1402的 SrF_2 执行Rietveld精修(Rietveld-Verfeinerung)。 $\text{Sr}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{AlSiN}_3$ 的晶体结构数据适合为 $\text{Ca}_{0.1}\text{Sr}_{0.89}\text{Eu}_{0.01}\text{AlSiN}_3$ 。

[0407] 2) 全部反射借助借助轮廓参数拟合(Profilparameterfits)调节,与全部反射的FWHM相同。必要时,将可与异相、例如 SrF_2 和 AlN 相关联的反射从查找中消除。剩余的反射用于晶格参数查找。该晶格参数查找得出:可以描述几乎全部借助原始晶胞的反射,但没有消光条件。由于该原因,在下一步骤中用原始结构,但变换成空间群 $P1$ 来执行Rietveld精修。

[0408] 3) 基于文献已知的 $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3$ 的结构模型执行实验数据的测试式的精修,然而所述结构模型已变换至低对称性的空间群 $P1$ 中,也见上述步骤2。同样地,该精修同样收敛,但不解释所观测到的反射 R 。

[0409] 4) 为了解释附加的观测到的反射,提出与已知的 CaAlSiN_3 结构不同的新型的结构模型。在此描述的发光材料的新型的结构模型明确区别于先前已知的 CaAlSiN_3 结构。就结晶学而言其为超结构变型。该结构能够从 CaAlSiN_3 形式上通过对称性降低推导出。在以该方式推导出的、新颖的发光材料的结构模型中能够良好地阐述并且描述至少一个附加的观测到的反射 R 。

[0410] 新型的发光材料的该结构模型与出自上述步骤3)的结构模型不同。在上述步骤3)中,已知的 CaAlSiN_3 的结构模型仅仅在替选的、低对称性的空间群中描述。首先通过实际引入不同于 CaAlSiN_3 的新型的结构模型得到实验观测到的反射、尤其新型的反射 R 的良好的描述。

[0411] 对此首先需要的是:以混合的方式占据原始的空间群 $\text{Cmc}2_1$ 中的且出于对称理由同时描述四个碱土原子的 Sr/Ca -混合占据的位置分裂成四个单独的位置。在常规的发光材料的模型中,全部四个位置用 Sr 和 Ca 混合占据。在新颖的发光材料的模型中,三个位置仅用 Sr 占据,并且仅一个位置用 Sr 和 Ca 混合占据。

[0412] 示出的、新型的反射 R 因此是能够在 $P1$ 中,但不能够在 $\text{Cmc}2_1$ 中描述的超结构反射,因为所述超结构反射损害该空间群的消光条件。

[0413] 基于在空间群 $\text{Cmc}2_1$ 中已知的结构模型精修观测到的粉末X射线数据产生图17中的第一列中的品质因数,根据上述步骤1。在低对称性的空间群 $P1$ 中的相同的、已知的结构

模型的替选的描述引起图90的第三列中说明的品质因数,根据上述步骤3。首先借助用不同于CaAlSiN₃的新的结构模型的描述实现全部观测到的反射的完整的描述进而实现显著改进的品质因数,根据上述步骤4。

[0414] 在图91中示意性立体地示出具有 $x \geq 0.8$ 的新颖的发光材料的结构模型。暗色示出的位置仅用Sr占据。白色示出的位置是Ca/Sr混合占据的。

[0415] 与此对比,在根据图92的立体图中图示在空间群Cmc2₁中具有小的x的CaAlSiN₃发光材料的结构。暗色示出的是四个Ca/Sr混合占据的位置。

[0416] 在此描述的、新型发光材料尤其提供下列优点:

[0417] -在相同的主波长下,发射的更低的半高宽和与之相关的更高的视觉效果,

[0418] -在高的量子效率和转换效率的同时实现具有 $>0.8\%$ Eu的较高的活化剂浓度的可能性,进而伴随着在LED应用中较低的发光材料需求和简化的可工艺性,

[0419] -与具有低的Sr含量的常规(Sr,Ca)AlSiN₃:Eu对比,相对于湿气改进的抗老化稳定性,和

[0420] -改进的温度稳定性。

[0421] 下面说明优选的实施方式。

[0422] 优选的实施方式:

[0423] 1.一种包含无机物质的发光材料,所述无机物质在其组成中至少包含元素D、元素A1、元素AX、元素SX和元素NX(其中D是一种、两种或多种选自Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、碱金属(Li、Na、K、Rb、Cs)和Yb的元素,A1是一种、两种或多种选自二价金属的不包含在D中的元素,SX是一种、两种或多种选自四价金属的元素,AX是一种、两种或多种选自三价金属的元素,并且NX是一种、两种或多种选自O、N、S、C、Cl、F的元素)并且所述无机物质具有与Sr(Sr_aCa_{1-a})Si₂Al₂N₆相同的晶体结构。

[0424] 2.根据上一项实施方式所述的发光材料,

[0425] 其中所述无机物质通过下列通式描述:

[0426] (D_aA1_b)(D_cA1_d)S_XeA_XfN_Xg

[0427] 其中 $a+b \leq 1$ 并且 $c+d \leq 1$ 并且其中参数a、b、c、d、e、f和g满足下列条件: $0 \leq a \leq 0.5$; $0 \leq c \leq 0.5$; $0 \leq b \leq 1$; $0 \leq d \leq 1$; $a+c > 0$; $b+d < 2$; $0.1 \leq e \leq 8$; $0.1 \leq f \leq 16$; $0.8(f+4/3e+2/3(b+d)) \leq g$; 并且 $g \leq 1.2(f+4/3e+2/3(b+d))$,其中能够是 $0 \leq a \leq 0.1$ 并且 $0 \leq c \leq 0.1$ 。

[0428] 3.一种发光材料,所述发光材料具有通式:

[0429] Sr(Sr_aM_{1-a})Si₂Al₂(N,X)₆:D,A,B,E,G,L

[0430] 其中M单独或组合地选自Ca、Ba、Mg,A选自不同于M和D的二价金属,B=三价金属,E=一价金属,G=四价元素,L=三价元素。

[0431] 4.根据上述实施方式中任一项所述的发光材料,所述发光材料具有通式A1(A1_aM_{1-a})S_X2A_X2N_X6:D。

[0432] 5.根据上一项实施方式所述的发光材料,

[0433] 其中所述参数a位于0.6和1.0之间或位于0.8至1.0之间。

[0434] 6.根据上述实施方式中任一项所述的发光材料,所述发光材料具有通式:

[0435] Sr_(1-x-h)(Sr_aM_{1-a})(1-y-i)A_(x+y)B_{(h+i)/2}E_{(h+i)/2}Si_(2-z)G_zAl₂N₆:D

[0436] 其中M单独或组合地选自Ca、Ba、Mg,A选自不同于M的二价金属、例如Cu、Zn或其组

合, B=三价金属、例如La并且E=一价金属、例如Li, 其中适用 $0 \leq x+y \leq 0.4$ 、优选 $0.04 \leq x+y \leq 0.3$ 和 $0 \leq h+i \leq 0.4$ 、优选 $0.04 \leq h+i \leq 0.3$ 。

[0437] 7. 根据上述实施方式1至5中任一项所述的发光材料, 所述发光材料具有通式:

[0438] $\text{Sr}_{(1-x)} (\text{Sr}_a \text{M}_{1-a})_{(1-y)} \text{B}_{(x+y)} \text{Si}_{2-(x+y)} \text{Al}_{2+(x+y)} (\text{N}, \text{X})_6 : \text{D}$

[0439] 其中B=三价金属、例如La, 并且适用的是: $0 \leq x+y \leq 0.4$ 、优选 $0.04 \leq x+y \leq 0.3$ 。

[0440] 8. 根据上述实施方式中任一项所述的发光材料, 所述发光材料具有通式:

[0441] $\text{Sr}_{(1-x-h)} (\text{Sr}_a \text{M}_{1-a})_{(1-y-i)} \text{A}_{(x+y)} \text{B}_{(h+i)/2} \text{E}_{(h+i)/2} \text{Si}_{(2-z)} \text{G}_z \text{Al}_2 (\text{N}, \text{X})_6 : \text{D}$ 或

[0442] $\text{Sr}_{(1-x)} (\text{Sr}_a \text{M}_{1-a})_{(1-y)} \text{B}_{(x+y)} \text{Si}_{2-(x+y)} \text{Al}_{2+(x+y)} (\text{N}, \text{X})_6 : \text{D}$

[0443] 其中M单独或组合地选自Ca、Ba、Mg, A选自不同于M的二价金属, 例如Cu、Zn或其组合, B=三价金属、例如La并且E=一价金属、例如Li, 其中D=一种、两种或多种选自Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、碱金属和Yb的元素、优选选自Eu、Ce、Li、Mn和其组合。

[0444] 9. 根据上一项实施方式所述的发光材料,

[0445] 其中D=Eu和一种或多种碱金属、优选是Li。

[0446] 10. 根据上述实施方式中任一项所述的发光材料, 所述发光材料具有通式 $\text{Sr} (\text{Sr}_a \text{M}_{1-a}) \text{Si}_2 \text{Al}_2 \text{N}_6 : \text{D}$,

[0447] 其中M选自: Ca、Ba、Zn、Mg。

[0448] 11. 根据上述实施方式中任一项所述的发光材料, 所述发光材料具有式: $\text{Sr} (\text{Sr}_a \text{Ca}_{1-a}) \text{Si}_2 \text{Al}_2 \text{N}_6 : \text{D}$,

[0449] 其中D是至少一种活化元素, 所述活化元素分别单独或组合地选自: Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb和Lu。

[0450] 12. 根据上述实施方式中任一项所述的发光材料, 其中所述活化元素的浓度以碱土金属的浓度计占0.1摩尔%至20摩尔%之间、优选0.1%和10摩尔%之间, 或1摩尔%至10摩尔%之间。

[0451] 13. 一种用于制备根据上述权利中任一项所述的发光材料的方法, 所述方法具有步骤:

[0452] A) 提供Sr、Al、Si和Eu的以及可选地Ca的、作为固体存在的反应物, 并且必要时提供元素A、B、E、L和G的反应物,

[0453] B) 混合所述反应物,

[0454] C) 在惰性气体气氛、优选氮气气氛下或在氮氢混合气气氛下将所述反应物加热到至少1500°C并且成形退火饼, 并且

[0455] D) 将所述退火饼碾碎成发光材料。

[0456] 14. 根据上一项实施方式所述的方法,

[0457] 其中采用纯的金属、金属合金、硅化物、氮化物、氢化物、氮氧化物、氧化物、卤化物或由其构成的混合物作为Sr、Al和/或Ca的反应物,

[0458] 其中采用金属硅、氮化硅、碱土硅化物、硅二酰亚胺或由其构成的混合物作为Si的反应物, 并且

[0459] 其中采用下列物质的至少一种作为Eu的反应物: 金属铕、氧化铕、氮化铕、氢化铕、卤化铕。

[0460] 15. 根据实施方式13或14中任一项所述的方法,

[0461] 其中在步骤C)中添加下列物质的至少一种作为熔剂和/或作为助熔剂:LiF、LiCl、NaF、NaCl、SrCl₂、SrF₂、CaCl₂、CaF₂、BaCl₂、BaF₂、NH₄Cl、NH₄F、KF、KCl、MgF₂、MgCl₂、AlF₃、H₃BO₃、B₂O₃、Li₂B₄O₇、NaBO₂、Na₂B₄O₇、LiBF₄、NH₄HF₂、NaBF₄、KBF₄、和EuF₃。

[0462] 16.根据实施方式13至15中任一项所述的方法,

[0463] 其中在紧接着步骤D)的步骤E)中,在至少1500℃的温度下在氮氢混合气气氛下进行所述发光材料的退火。

[0464] 17.根据实施方式13至16中任一项所述的方法,

[0465] 其中在步骤C)中和/或在步骤E)中保持至少1500℃的温度至少2h。

[0466] 18.根据实施方式13至17中任一项所述的方法,

[0467] 其中采用Ca₃N₂、Sr₃N₂、AlN、Si₃N₄和Eu₂O₃、和必要时Mn₂O₃、CuO、Zn₃N₂、La₂O₃、Li₂B₄O₇和石墨作为反应物,

[0468] 其中进行称重,使得存在下列原子比:

[0469] Sr:Ca:Al:Si:Eu = (1+a):(1-a):2:2:y,

[0470] 其中y是用Eu取代的二价晶格位的份额,

[0471] 其中步骤B)不含氧地并且无水地在氮气气氛中执行,

[0472] 其中添加AlF₃、Li₂B₄O₇和/或LiBF₄作为助熔剂,

[0473] 其中步骤C)在1650℃±50℃的温度下在N₂/H₂气氛下执行至少3h,并且

[0474] 其中至少步骤C)在0.9bar和1.5bar之间的压强下执行,其中包括边界值。

[0475] 19.一种根据实施方式1至12和20至21中任一项所述发光材料的在发光二极管中的应用,

[0476] 其中所述发光二极管具有至少一个在运行中发射蓝色光的半导体芯片,所述发光材料沿着辐射路径设置在所述半导体芯片的下游。

[0477] 20.一种化学通式为Sr(Sr_aM_{1-a})Si₂Al₂N₆:D的发光材料,

[0478] 其中M选自:Ca、Ba、Zn、Mg和/或Li。

[0479] 21.根据上一项实施方式所述的发光材料,

[0480] 其中D选自:Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm和Yb,优选D=Ce和Eu。

[0481] 22.一种发光设备(30),所述发光设备包括:

[0482] -放射在300nm至570nm之间的波长范围中的初级辐射的辐射源(35),

[0483] -根据上述实施方式1至12和20至21中任一项所述的第一发光材料(40),所述第一发光材料设置在所述初级辐射源(35)的光路中,并且将所述初级辐射的至少一部分转换成570nm至800nm、优选580nm至700nm、更优选590nm至650nm的橙色至红色的波长范围中的次级辐射。

[0484] 23.根据上一项实施方式所述的发光设备(30),所述发光设备附加地具有:

[0485] -第二发光材料(45),所述第二发光材料设置在初级辐射源的光路中并且具有不同于所述第一发光材料的发射。

[0486] 24.根据上述实施方式22或23中任一项所述的发光设备(30),所述发光设备附加地具有:

[0487] -第二发光材料(45),所述第二发光材料设置在次级辐射源的光路中并且吸收和转换所述次级辐射的至少一部分。

- [0488] 25. 根据上述实施方式22至24中任一项所述的发光设备 (30) ,
- [0489] -其中所述第二发光材料具有元素M、A、D、E、和X, 其中M选自Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm和Yb中的一种或多种元素, A选自与M不同的二价金属元素中的一种或多种元素, D选自四价金属元素中的一种或多种元素, E选自三价金属元素中的一种或多种元素, X选自O、N、和F和具有与CaAlSiN₃相同的晶体结构中的一种或多种元素。
- [0490] 26. 根据上述实施方式22至24中任一项所述的发光设备 (30) ,
- [0491] 其中所述第二发光材料具有通用结构式:
- [0492] $(\text{Gd}, \text{Lu}, \text{Tb}, \text{Y})_3 (\text{Al}, \text{Ga}, \text{D})_5 (\text{O}, \text{X})_{12} : \text{RE}$
- [0493] 其中X=卤化物、N或二价元素, D=三价或四价元素并且RE=稀土金属作为活化剂、尤其具有可选的共掺杂物质的铈。
- [0494] 27. 根据上述实施方式22所述的发光设备 (30) ,
- [0495] 所述发光设备适合于闪光灯应用, 其具有
- [0496] -通式为 $(\text{Gd}, \text{Lu}, \text{Tb}, \text{Y})_3 (\text{Al}, \text{Ga}, \text{D})_5 (\text{O}, \text{X})_{12} : \text{RE}$ 的第二发光材料,
- [0497] 其中X=卤化物或二价元素, D=三价或四价元素并且RE=稀土金属作为活化剂、尤其具有可选的共掺杂物质的铈,
- [0498] -其中所述第二发光材料设置在所述初级辐射源 (35) 的光路中。
- [0499] 28. 根据上一项实施方式所述的发光设备 (30) ,
- [0500] 所述发光设备适合于闪光灯应用,
- [0501] -其中所述第二发光材料具有通式 $\text{Lu}_3 (\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_5 \text{O}_{12} : \text{Ce}$, 或 $(\text{Lu}, \text{Y})_3 (\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_5 (\text{O})_{12} : \text{Ce}$, 其中铈份额以稀土金属计占0.5摩尔%-5摩尔%、优选0.5摩尔%-2摩尔%和镓份额x以稀土金属计占x为0至0.5之间、优选在0.15至0.3之间。
- [0502] 29. 根据上述实施方式22所述的发光设备 (30) ,
- [0503] 所述发光设备适合于闪光灯应用,
- [0504] -其中所述第二发光材料具有通式 $(\text{Gd}, \text{Y})_3 (\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_5 \text{O}_{12} : \text{Ce}$ 或 $(\text{Tb}, \text{Y})_3 (\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_5 (\text{O})_{12} : \text{Ce}$, 其中铈份额为1.5-5摩尔%、优选2.5-5摩尔%和镓份额x为0至0.5、优选0至0.1。
- [0505] 30. 根据上述实施方式26至29中任一项所述的发光设备 (30) ,
- [0506] 所述发光设备适合于闪光灯应用,
- [0507] -其中附加地存在第二辐射源, 在所述第二辐射源的光路中设置发光材料, 所述发光材料将其初级辐射转换成次级辐射, 并且
- [0508] -其中通过混合所述第一辐射源和所述第二辐射源的次级辐射产生所述发光设备的总发射辐射。
- [0509] 31. 根据上一项实施方式所述的发光设备 (30) ,
- [0510] 所述发光设备适合于闪光灯应用,
- [0511] -其中所述第二辐射源的转换的辐射的色彩范围不同于所述第一辐射源的转换的辐射的色彩范围。
- [0512] 32. 根据上一项实施方式所述的发光设备 (30) ,
- [0513] 所述发光设备适合于闪光灯应用,
- [0514] -其中所述第一辐射源和所述第二辐射源能够用不同的电流强度运行并且通过所述第一辐射源和所述第二辐射源的不同的电流强度能够调整所述发光设备的总发射辐射

的色彩范围。

[0515] 33. 根据上述实施方式31或32中任一项所述的发光设备 (30),

[0516] 所述发光设备适合用于闪光灯应用,

[0517] -其中光学元件、优选透镜设置在所述第一辐射源和所述第二辐射源的发光材料下游,所述透镜混合所述第一辐射源和所述第二辐射源的次级辐射来产生所述总发射辐射。

[0518] 34. 根据上一项实施方式22所述的发光设备,其用于产生具有 $CRI \geq 80$ 的白色光,

[0519] -其中所述第一发光材料具有通式 $Sr(Sr_aCa_{1-a})Si_2Al_2N_6:D$,其中 $0.7 \leq a$ 、优选 $0.8 \leq a$ 、更优选 $0.84 \leq a$,并且

[0520] -存在通式 $(Gd, Lu, Y, Tb)_3(Al, Ga)_5(O)_{12}:RE$ 的石榴石作为第二发光材料,其中 $RE =$ 稀土金属、优选 Ce 。

[0521] 35. 根据上一项实施方式所述的发光设备,其用于产生具有 $CRI \geq 80$ 的白色光,

[0522] -其中所述第二发光材料具有通式 $Y_3(Al_{1-x}Ga_x)_5O_{12}:Ce$,其中 Ga 的份额为 $0.2 \leq x \leq 0.6$ 、优选 $0.3 \leq x \leq 0.5$ 、更优选 $0.35 \leq x \leq 0.45$ 。

[0523] 36. 根据实施方式22所述的发光设备,其用于产生具有 $CRI \geq 90$ 的白色光,其中

[0524] -所述辐射源 (35) 放射430nm至470nm、优选440nm至460nm之间的波长范围中的初级辐射,

[0525] -存在通式 $(Gd, Lu, Y, Tb)_3(Al, Ga)_5(O)_{12}:RE$ 、优选 $(Lu, Y)_3(Al, Ga)_5(O)_{12}:RE$ 的石榴石作为第二发光材料,其中 $RE =$ 稀土金属、优选 Ce 。

[0526] 37. 根据上一项实施方式所述的发光设备,其用于产生具有 $CRI \geq 90$ 的白色光,其中

[0527] -在所述第一发光材料中金属 M 是 Sr 和 Ca 并且对于参数 a 适用的是: $0.7 \leq a$ 、优选 $0.8 \leq a$ 、更优选 $0.84 \leq a$ 并且其中活化剂 D 的份额为 $\geq 1.5\%$ 、优选 $\geq 3.5\%$ 、更优选 $\geq 4.5\%$ 。

[0528] 38. 根据实施方式22至24中任一项所述的发光设备,

[0529] -其中所述第二发光材料选自至少一种发光材料,所述至少一种发光材料选自下列发光材料:

[0530] -通式 $Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}:Eu$ 的 β - $SiAlON$,其中 $0 < z \leq 4$,

[0531] -纳米半导体材料作为量子点,

[0532] -通用组成为 $AE_{2-x}RE_xSiO_{4-x}N_x:Eu$ 的次氨基-正硅酸盐,其中 $AE = Sr, Ca, Ba, Mg$, $RE =$ 稀土金属;或通用组成为 $AE_{2-x}RE_xSi_{1-y}O_{4-x-2y}N_x:Eu$ 的次氨基-正硅酸盐。

[0533] 39. 根据实施方式23或24中任一项所述的发光设备,

[0534] 所述发光设备适合于背光发光设备应用,

[0535] -其中所述第一发光材料具有通式 $Sr(Sr_aCa_{1-a})Si_2Al_2N_6:D$,其中 $0.7 \leq a$ 、优选 $0.8 \leq a$ 、更优选 $0.84 \leq a$ 并且所述活化剂 D 的份额为 > 2 摩尔%、优选 > 3 摩尔%、更优选 > 4 摩尔%,并且

[0536] -其中所述第二发光材料具有通式 $Y_3(Al_{1-x}Ga_x)_5O_{12}:Ce$,其中 $0.2 < x < 0.6$ 、优选 $0.3 < x < 0.5$ 、更优选 $0.3 < x < 0.45$,或具有通式 $Lu_3(Al_{1-x}Ga_x)_5O_{12}:Ce$,其中 $0 < x < 0.6$ 、优选 $0 < x < 0.4$ 、更优选 $0 < x < 0.25$,其中铈份额分别以稀土金属计占0.5摩尔%-5摩尔%、优选0.5摩尔%-3摩尔%、更优选0.5摩尔%-2.5摩尔%。

- [0537] 40. 根据实施方式23或24中任一项所述的发光设备,
- [0538] 所述发光设备适合于背光发光设备应用,
- [0539] -其中所述第一发光材料具有所述通式 $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{D}$, 其中 $0.7 \leq a$ 、优选 $0.8 \leq a$ 、更优选 $0.84 \leq a$ 并且所述活化剂D的份额为 ≥ 4 摩尔%、优选 ≥ 8 摩尔%、更优选 ≥ 10 摩尔%, 并且
- [0540] -其中所述第二发光材料具有 $\beta\text{-SiAlON}$ $\text{Si}_{6-x}\text{Al}_z\text{O}_y\text{N}_{8-y}:\text{RE}_z$, 其中 $0 < x \leq 4$ 、 $0 < y \leq 4$ 、 $0 < z < 1$ 并且RE包含选自稀土金属的一种或多种元素、优选至少Eu和/或Yb。
- [0541] 41. 根据实施方式23或24中任一项所述的发光设备,
- [0542] 所述发光设备适合于背光发光设备应用,
- [0543] -其中所述第一发光材料具有通式 $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{D}$, 其中 $0.7 \leq a$ 、优选 $0.8 \leq a$ 、更优选 $0.84 \leq a$ 并且所述活化剂D的份额为 ≥ 4 摩尔%、优选 ≥ 8 摩尔%、更优选 ≥ 10 摩尔%, 并且
- [0544] -所述第二发光材料具有通式 $\text{AE}_{2-x}\text{L}_x\text{SiO}_{4-x}\text{N}_x:\text{RE}$ 和/或 $\text{AE}_{2-x}\text{L}_x\text{Si}_{1-y}\text{O}_{4-x-2y}\text{N}_x:\text{RE}$ 和/或 $\text{AE}_2\text{SiO}_4:\text{RE}$, 其中AE包含选自Mg、Ca、Sr、Ba的一种或多种元素并且RE包含选自稀土金属的一种或多种元素、优选至少Eu, 并且L包含选自不同于RE的稀土金属的一种或多种元素, 其中 $0 < x \leq 0.1$ 、优选 $0.003 \leq x \leq 0.02$ 并且 $0 < y \leq 0.1$ 、优选 $0.002 \leq y \leq 0.02$ 。
- [0545] 42. 根据上一项实施方式所述的发光设备,
- [0546] 所述发光设备适合于背光发光设备应用,
- [0547] -其中所述第二发光材料包含至少Sr和Ba作为AE并且Sr和Ba的比例适用: $0.5 \leq \text{Ba}:\text{Sr} \leq 2$ 、优选 $0.75 \leq \text{Ba}:\text{Sr} \leq 1.25$ 。
- [0548] 43. 根据上述实施方式23或24中任一项所述的发光设备,
- [0549] 所述发光设备适合于背光发光设备应用,
- [0550] -其中所述第一发光材料具有通式 $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{D}$, 其中 $0.7 \leq a$ 、优选 $0.8 \leq a$ 、更优选 $0.84 \leq a$ 并且所述活化剂D的份额为 ≥ 4 摩尔%、优选 ≥ 8 摩尔%、更优选 ≥ 10 摩尔%, 并且
- [0551] -其中所述第二发光材料包含呈纳米结晶材料形式的量子点, 所述纳米结晶材料包含II-VI族化合物族和/或III-V族化合物族和/或IV-VI族化合物族和/或金属纳米晶体, 其在用初级辐射激发的情况下发射在具有500nm-560nm、优选510nm-550nm、更优选520nm-540nm的峰值波长的绿色至黄色光谱范围中的次级辐射。
- [0552] 44. 根据上述实施方式22至43中任一项所述的发光设备,
- [0553] 其中所述第一发光材料(40)嵌入在第一基体材料(50)中。
- [0554] 45. 根据上一项实施方式所述的发光设备,
- [0555] 其中所述第一基体材料(50)选自材料: 玻璃、硅酮、环氧树脂、聚硅氧烷、聚甲基丙烯酸酯和聚碳酸酯, 以及其组合。
- [0556] 46. 根据上述实施方式22至43中任一项所述的发光设备,
- [0557] -其中所述第一发光材料和/或所述第二发光材料作为颗粒存在并且具有 $5\mu\text{m}$ 至 $30\mu\text{m}$ 的平均粒度。
- [0558] 47. 根据上述实施方式22至43中任一项所述的发光设备,
- [0559] 其中所述第一发光材料和/或所述第二发光材料(40)作为陶瓷的转换元件存在。

- [0560] 48. 根据上述实施方式22至43中任一项所述的发光设备，
- [0561] 其中所述第二发光材料嵌入在第二基体材料(55)中。
- [0562] 49. 根据上述实施方式22至43中任一项所述的发光设备，
- [0563] 其中所述第一发光材料(40)和所述第二发光材料(45)相互混合。
- [0564] 50. 根据上述实施方式22至49中任一项所述的发光设备，
- [0565] 其中所述第一发光材料(40)和/或所述第二发光材料(45)与所述辐射源间隔开。
- [0566] 51. 根据上述实施方式22至50中任一项所述的发光设备，
- [0567] 其中所述辐射源包括LED、OLED或激光器。
- [0568] 52. 根据实施方式22至51中任一项所述的发光设备，
- [0569] 其中附加地存在吸收所述初级辐射和/或部分地吸收所述次级辐射的过滤器或过滤颗粒。
- [0570] 53. 一种用于发射红色光的发光材料，其具有化学通式 $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ ，
- [0571] 其中 $0.8 < x \leq 1$ ，
- [0572] 其中0.1%和5%之间的Sr晶格位、Ca晶格位、Sr/Ca晶格位用Eu取代，其中包括边界值，并且
- [0573] 其中在X射线结构分析中，发光材料以斜方晶描述来显示出具有密勒指数 $1\bar{2}1$ 的反射(R)。
- [0574] 54. 根据上一项实施方式所述的发光材料，
- [0575] 其中 $0.85 \leq x \leq 0.95$ ，并且
- [0576] 其中0.35%和2.2%之间的Sr晶格位用Eu取代，其中包括边界值。
- [0577] 55. 根据上述实施方式53和54中任一项所述的发光材料，
- [0578] 所述发光材料在粉末衍射图中在借助Cu-K α_1 -辐射进行的单色辐照的情况下在 36.7° 和 37.0° 之间的 2θ 处显示出具有密勒指数 $1\bar{2}1$ 的反射(R)。
- [0579] 56. 根据上一项实施方式所述的发光材料，
- [0580] 其中所述反射(R)以主反射计显示出0.3%和8%之间的强度，其中包括边界值。
- [0581] 57. 根据上述实施方式53至56中任一项所述的发光材料，
- [0582] 所述发光材料具有596nm和606nm之间的主波长，其中包括边界值，
- [0583] 其中由所述发光材料发射的辐射光谱的宽度在最大值的一半高度上位于在75nm和87nm之间，其中包括边界值，并且
- [0584] 其中所述发光材料在410nm和450nm之间的波长范围中具有相对吸收最大值并且能够用蓝色光激发以发射辐射，其中包括边界值。
- [0585] 58. 一种用于制备根据上述实施方式53至57中任一项所述的发光材料的方法，
- [0586] 所述方法具有步骤：
- [0587] A) 提供Sr、Al、Si和Eu以及可选地Ca的作为固体存在的反应物，
- [0588] B) 混合所述反应物，
- [0589] C) 在氮气气氛下或在氮氢混合气气氛下将所述反应物加热到至少 1500°C 并且成形退火饼，并且
- [0590] D) 将所述退火饼碾碎成发光材料。
- [0591] 59. 根据上一项实施方式所述的方法，

[0592] 其中采用纯的金属、金属合金、硅化物、氮化物、氮氧化物、氧化物、卤化物或由其构成的混合物作为Sr、Al和/或Ca的反应物，

[0593] 其中采用金属硅、氮化硅、碱土硅化物、硅二酰亚胺或由其构成的混合物作为Si的反应物，并且

[0594] 其中采用下列物质的至少一种作为Eu的反应物：金属铕、氧化铕、氮化铕、卤化铕。

[0595] 60. 根据实施方式58或59中任一项所述的方法，

[0596] 其中在步骤C) 中添加下列物质的至少一种作为熔剂和/或作为助熔剂：LiF、LiCl、NaF、NaCl、SrCl₂、SrF₂、CaCl₂、CaF₂、BaCl₂、BaF₂、NH₄Cl、NH₄F、KF、KCl、MgF₂、MgCl₂、AlF₃、H₃BO₃、B₂O₃、Li₂B₄O₇、NaBO₂、Na₂B₄O₇、LiBF₄。

[0597] 61. 根据实施方式58至60中任一项所述的方法，

[0598] 其中在紧接着步骤D) 的步骤E) 中，在至少1500℃的温度下在氮氢混合气气氛下进行所述发光材料的退火。

[0599] 62. 根据实施方式58至61中任一项所述的方法，

[0600] 其中在步骤C) 中和/或在步骤E) 中保持至少1500℃的温度至少2h。

[0601] 63. 根据实施方式58至62中任一项所述的方法，

[0602] 其中采用Ca₃N₂、Sr₃N₂、AlN、Si₃N₄和Eu₂O₃作为反应物，

[0603] 其中进行称重，使得存在下列原子比：

[0604] $\text{Ca}:\text{Sr}:\text{Al}:\text{Si}:\text{Eu} = (1-x):x:1:3:y$ ，

[0605] 其中y是用Eu取代的Sr晶格位的份额，

[0606] 其中步骤B) 不含氧气地并且无水地在氮气气氛中执行，

[0607] 其中添加AlF₃、Li₂B₄O₇和/或LiBF₄作为助熔剂，

[0608] 其中步骤C) 在1650℃±50℃的温度下在N₂/H₂气氛下执行至少3h，并且

[0609] 其中至少步骤C) 在0.9bar和1.5bar之间的压强下执行，其中包括边界值。

[0610] 64. 根据实施方式53至57中任一项所述的发光材料的应用，其中所述发光二极管具有至少一个在运行中发射蓝色光的半导体芯片，所述发光材料沿着辐射路径设置在所述半导体芯片的下游。

[0611] 在此所描述的本发明不通过根据实施例的描述而受到限制。更确切地说，本发明包括每个新型的特征以及特征的每个组合，这尤其是包含在权利要求中的特征的每个组合，即使该特征或者该组合本身未详细地在权利要求中或者实施例中说明时也是如此。

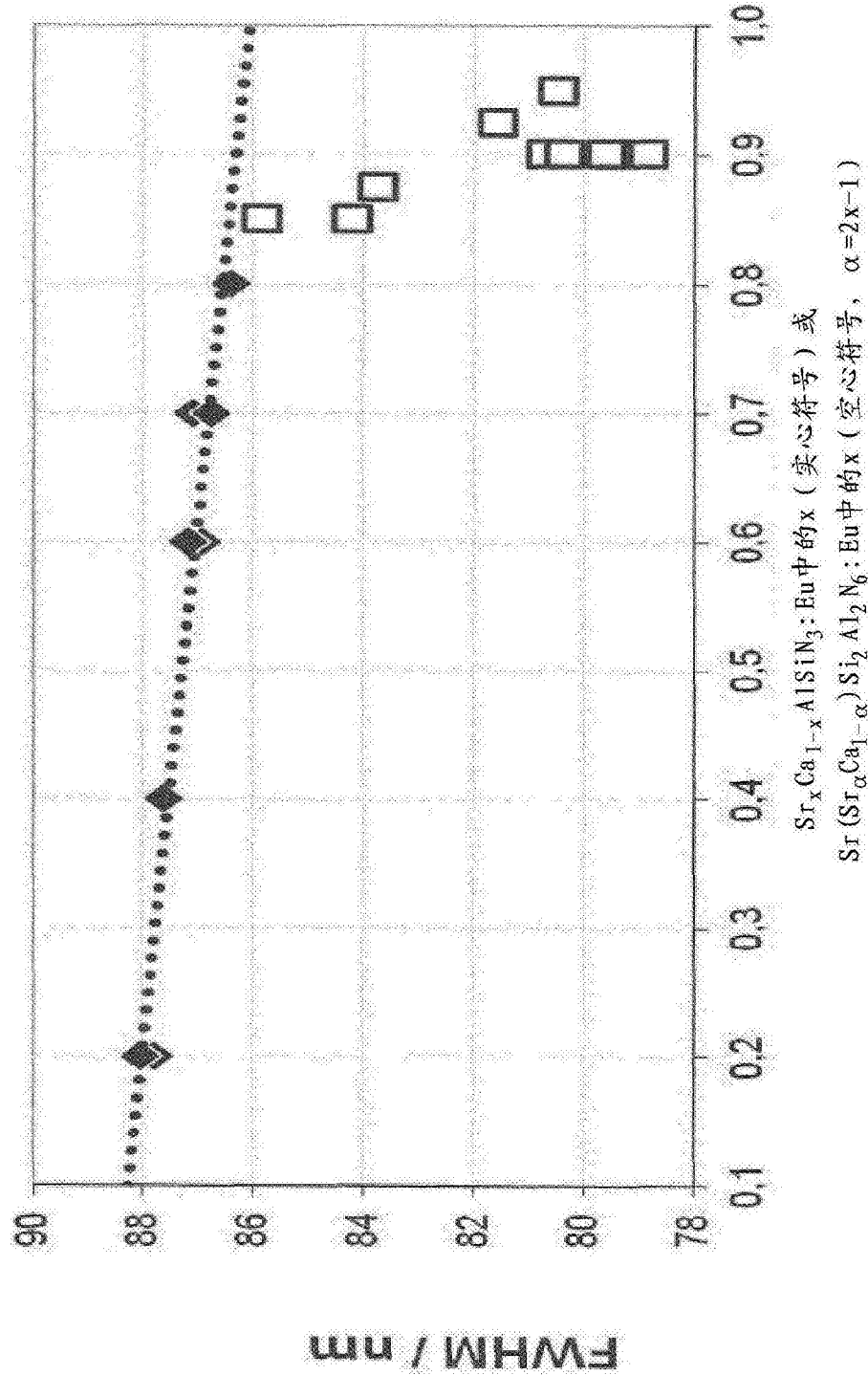


图1

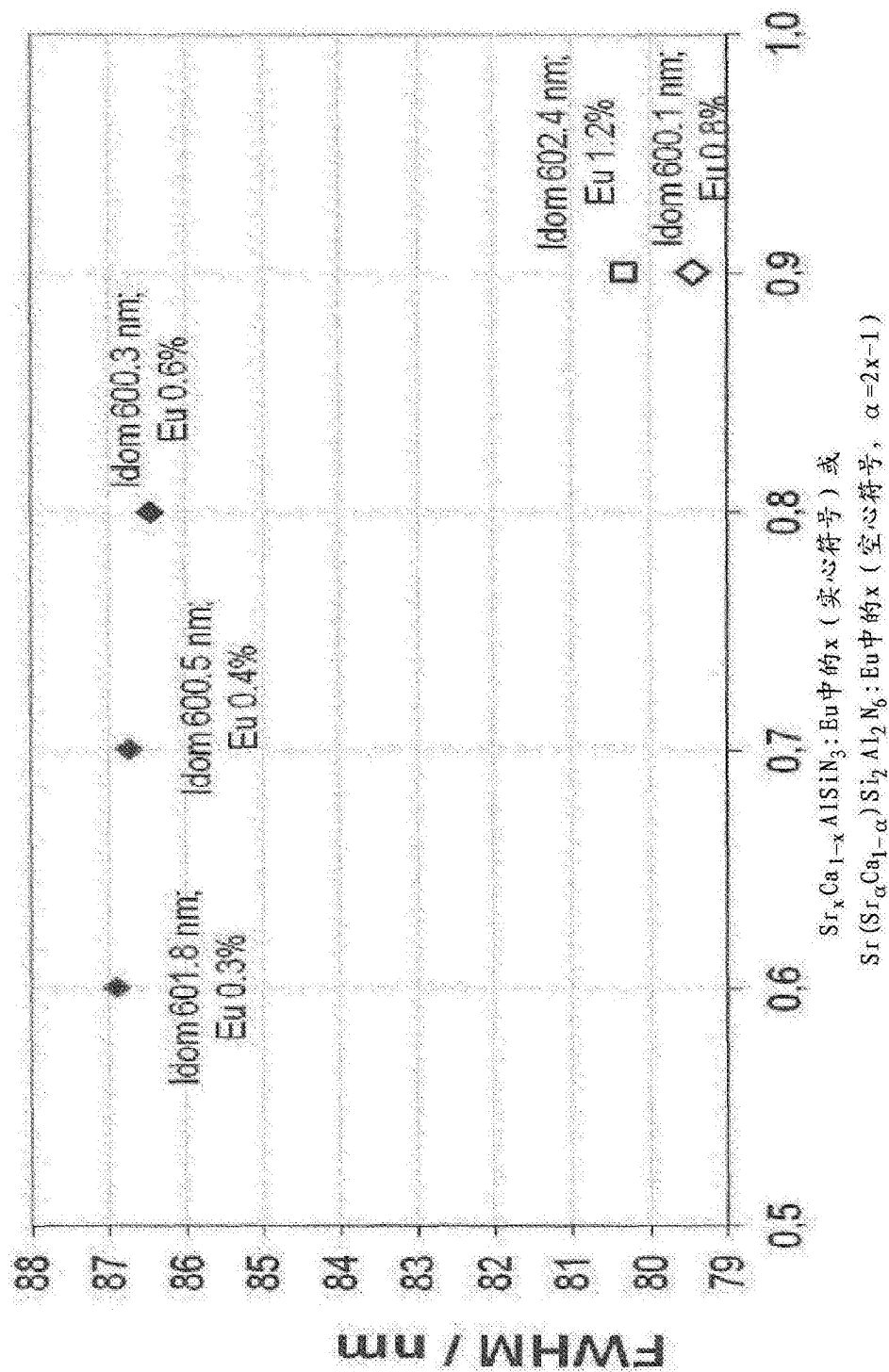


图2

	x	y	l ₀ nm	FWHM/nm	QI	QE	LER	B
(Sr _{0.7} Ca _{0.3})AlSiN ₃ :Eu (0.4%)	0.628	0.370	600.5	86.7	100%	100%	100%	100%
(Sr _{0.8} Ca _{0.2})AlSiN ₃ :Eu (0.6%)	0.628	0.371	600.3	86.5	99%	110%	101%	111%
Sr(Sr _{0.8} Ca _{0.2})Si ₂ Al ₂ N ₆ :Eu (0.8%)	0.626	0.372	600.1	79.5	99%	113%	110%	125%
(Sr _{0.6} Ca _{0.4})AlSiN ₃ :Eu (0.4%)	0.639	0.359	603.1	87.2	100%	100%	100%	100%
Sr(Sr _{0.8} Ca _{0.2})Si ₂ Al ₂ N ₆ :Eu (1.2%)	0.637	0.362	602.4	80.4	99%	113%	111%	126%

图3



图4

注释	蓝色LED $\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$	绿色发光材料 $(\text{Lu,Ce})_2(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}$ (25% Ga, 2.5% Ce)	红色发光材料 $(\text{Ca,Sr,Ba})_2\text{SiN}_6$ (10% Ca, 47% Sr, 50% Ba, 3% Eu)	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$ (红色发光材料)	发光材料 浓度	绿色/ 红色比	CIE x	CIE y	CCT / K	CRI	相对 效率
对比实例 1	446			601.5	15.5%	4.45:1	0.461	0.408	2669	79	100.0%
对比实例 3	446	$(\text{Lu,Ce})_2(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}$ (25% Ga, 2.5% Ce)	$(\text{Sr,Ca})\text{AlSiN}_6$ (80% Sr, 0.5% Eu)	599.4	18.0%	2.5:1	0.459	0.416	2754	80	101.4%
对比实例 4	446	$(\text{Lu,Ce})_2(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}$ (25% Ga, 2.5% Ce)	$(\text{Sr,Ca})\text{AlSiN}_6$ (80% Sr, 0.6% Eu)	600.3	16.8%	2.6:1	0.461	0.408	2655	81	101.5%
实施例 1	446	$(\text{Lu,Ce})_2(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}$ (25% Ga, 2.5% Ce)	$\text{Sr}(\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ (0.8% Eu)	600.1	16.7%	3.7:1	0.462	0.411	2681	79	110.4%

图5

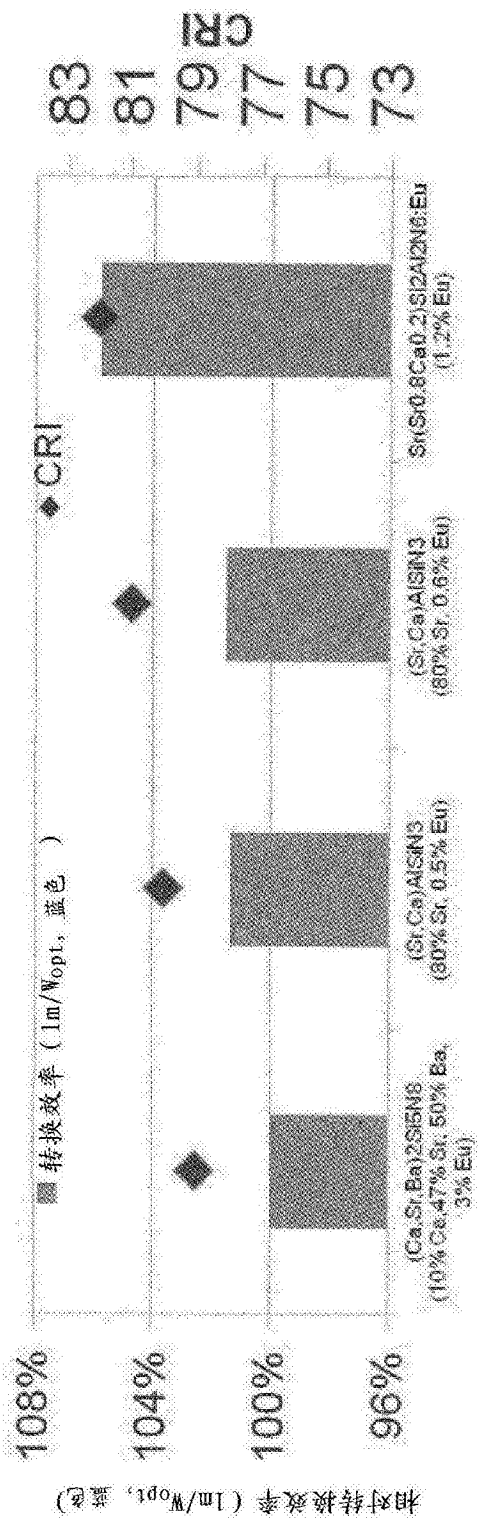


图9

注释	蓝色LED $\lambda_{\text{dom}} / \text{nm}$	绿色发光材料 (Lu,Ce) ₃ (Al,Ga) ₅ O ₁₂ (25% Ga, 2.5% Ce)	红色发光材料 (Ca,Sr,Ba) ₂ Si ₂ N ₆ (10% Ca, 47% Sr, 50% Ba, 3% Eu)	$\lambda_{\text{dom}} / \text{nm}$ (红色发光材料)	发光材料 浓度	绿色/ 红色比	CIE x	CIE y	CCT / K	CRI	相对 效率
对比实例 1	446	(Lu,Ce) ₃ (Al,Ga) ₅ O ₁₂ (25% Ga, 2.5% Ce)	(Ca,Sr,Ba) ₂ Si ₂ N ₆ (10% Ca, 47% Sr, 50% Ba, 3% Eu)	601.5	15.5%	4.45:1	0.461	0.408	2669	79	100.0%
对比实例 3	446	(Lu,Ce) ₃ (Al,Ga) ₅ O ₁₂ (25% Ga, 2.5% Ce)	(Sr,Ca) ₂ AlSiN ₆ (80% Sr, 0.5% Eu)	599.4	18.0%	2.5:1	0.459	0.416	2754	80	101.4%
对比实例 4	446	(Lu,Ce) ₃ (Al,Ga) ₅ O ₁₂ (25% Ga, 2.5% Ce)	(Sr,Ca) ₂ AlSiN ₆ (80% Sr, 0.6% Eu)	600.3	16.8%	2.6:1	0.461	0.408	2655	81	101.5%
实施例 2	446	(Lu,Ce) ₃ (Al,Ga) ₅ O ₁₂ (25% Ga, 2.5% Ce)	Sr(Si ₃ Ca _{0.2}) ₂ Si ₂ Al ₂ N ₆ Eu (1.2% Eu)	602.4	16.5%	5.5:1	0.462	0.408	2649	82	105.8%

图7

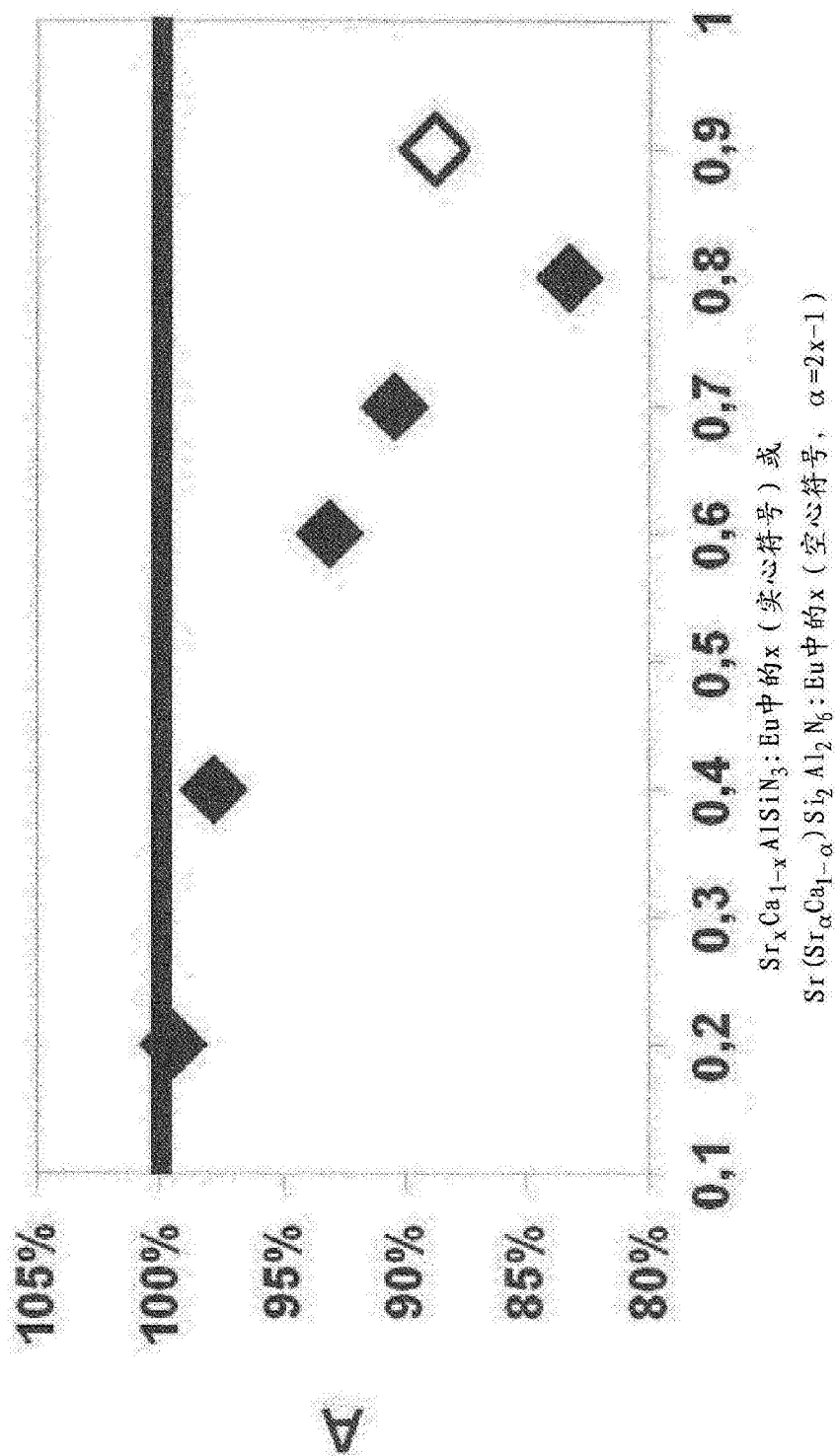


图8

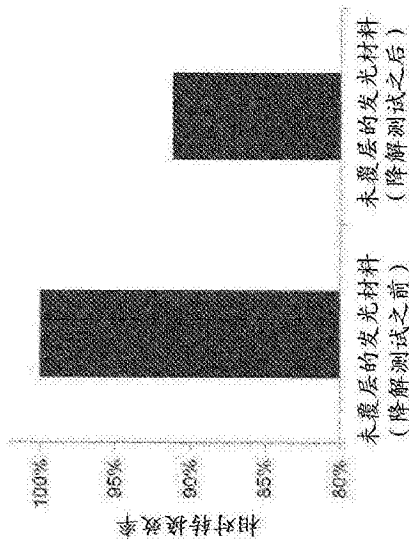


图9a

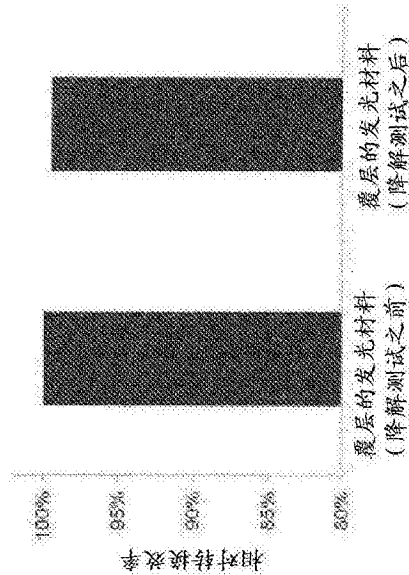
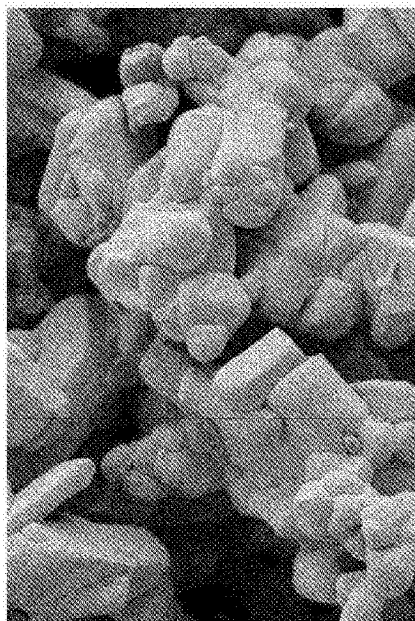
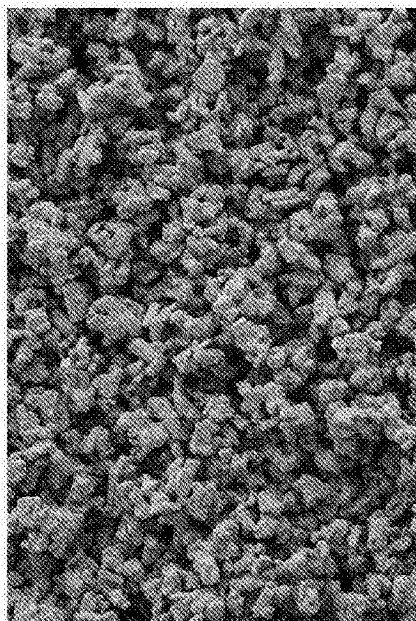
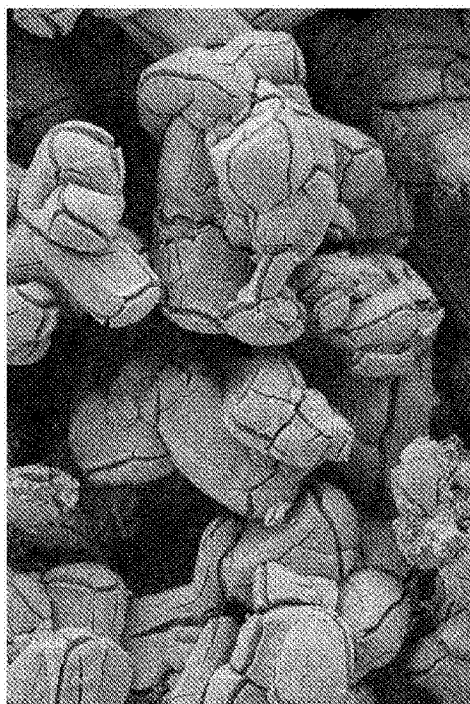
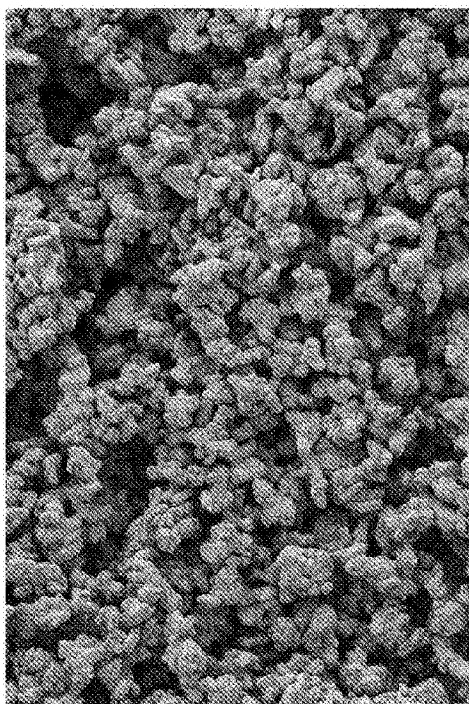


图9b



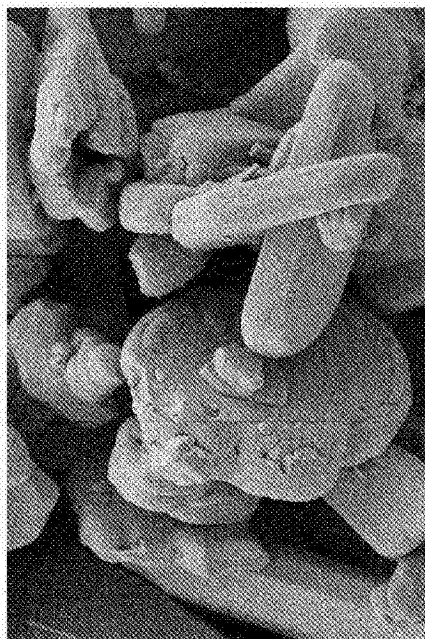
未覆层
降解测试之前

图10a



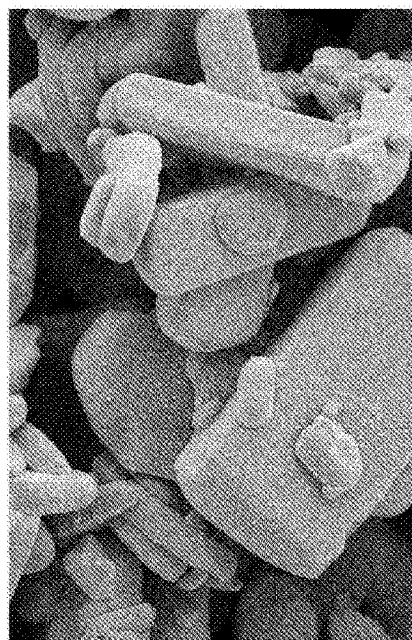
未覆层
降解测试之后

图10b



已覆层
降解测试之前

图11a



已覆层
降解测试之后

图11b

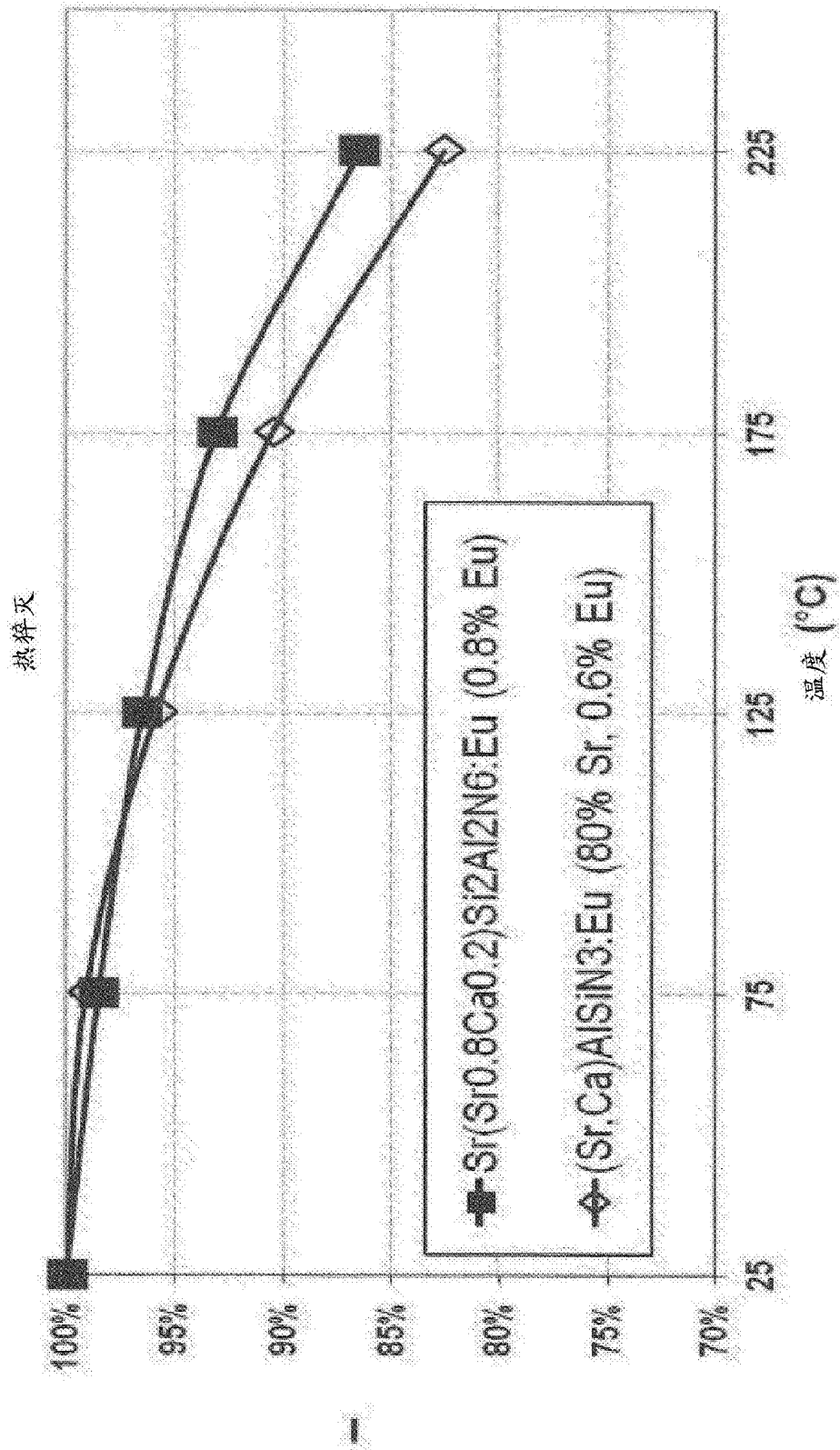


图12

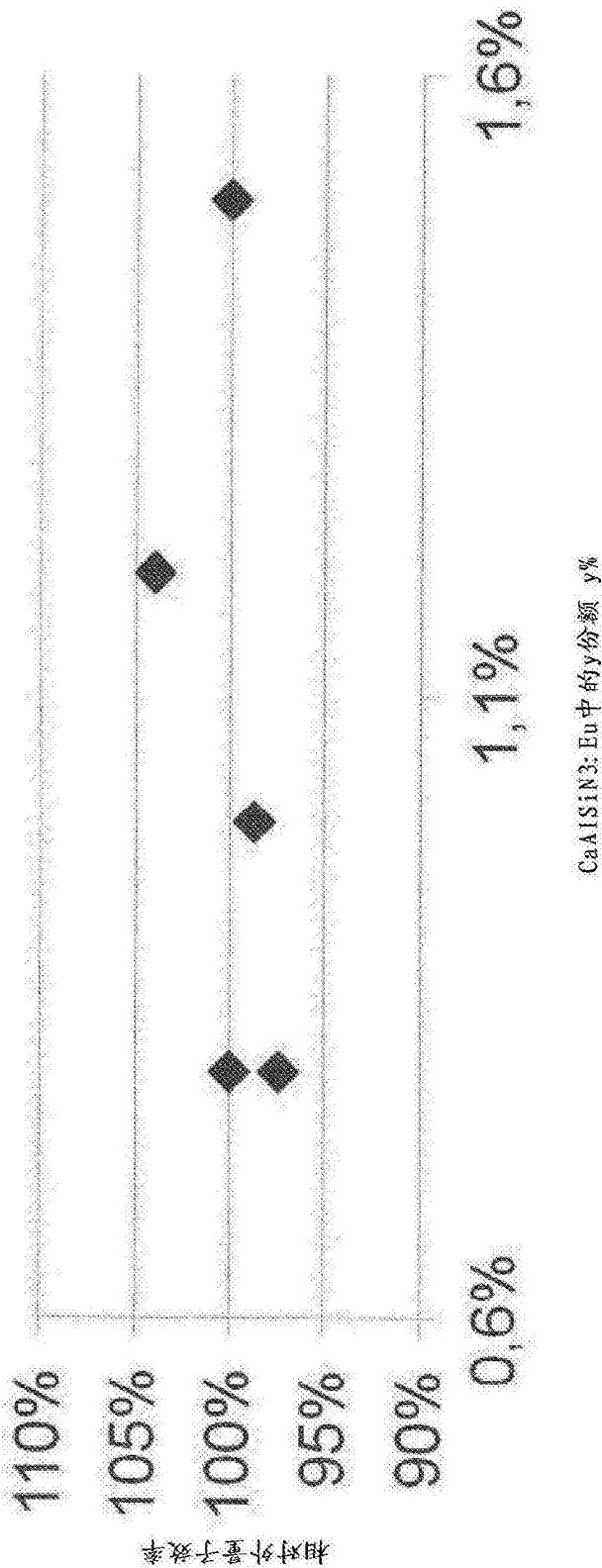


图13

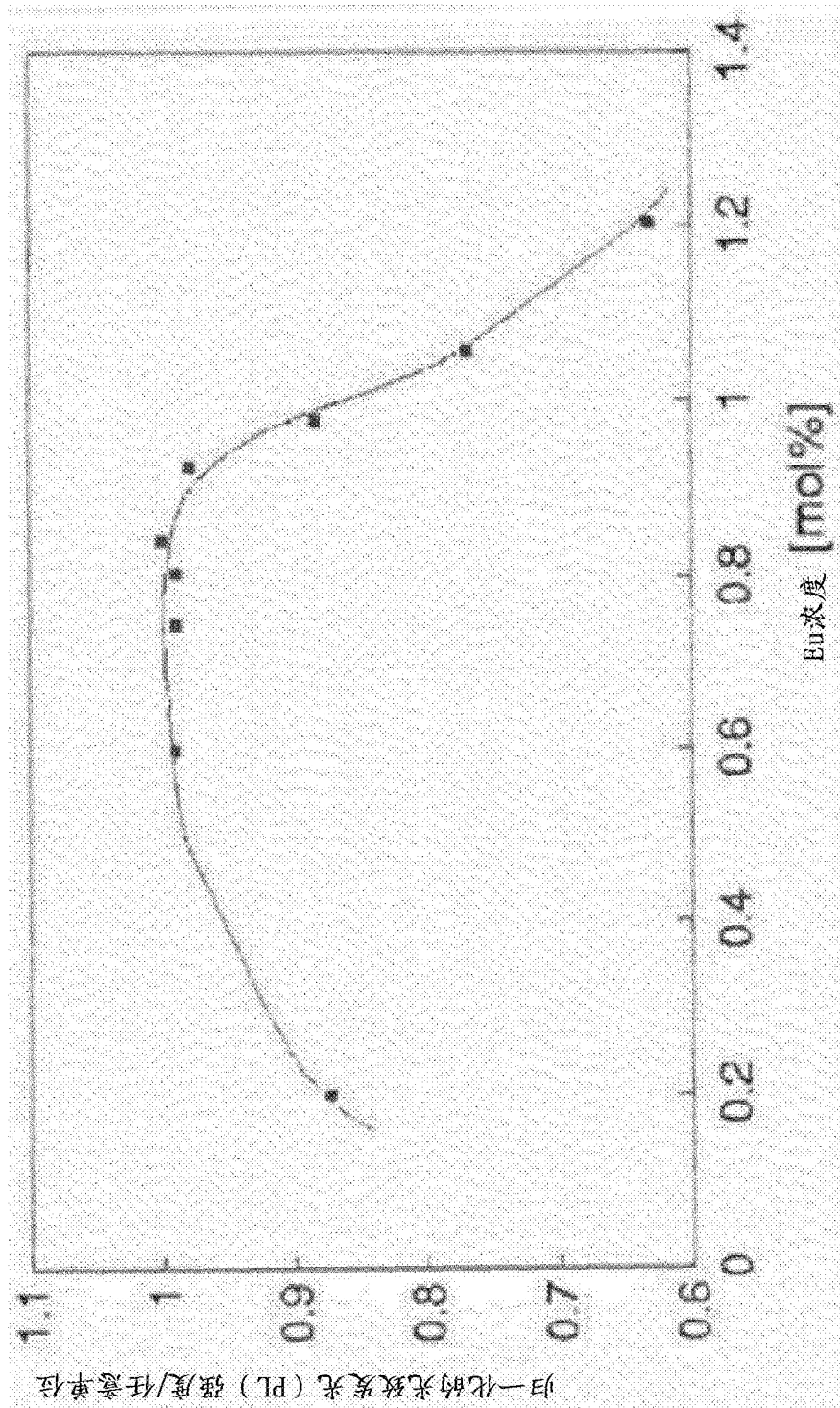


图14

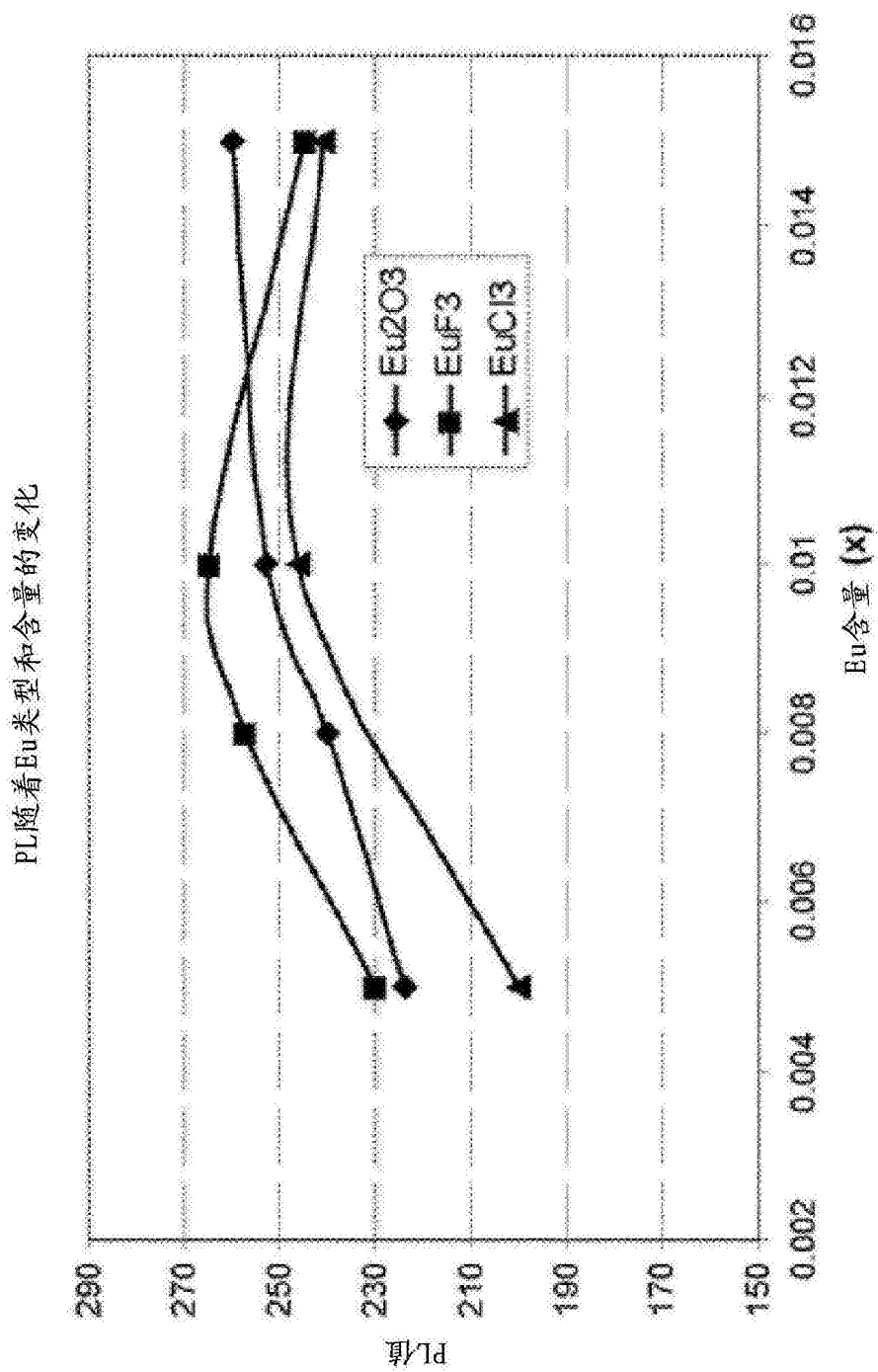


图15

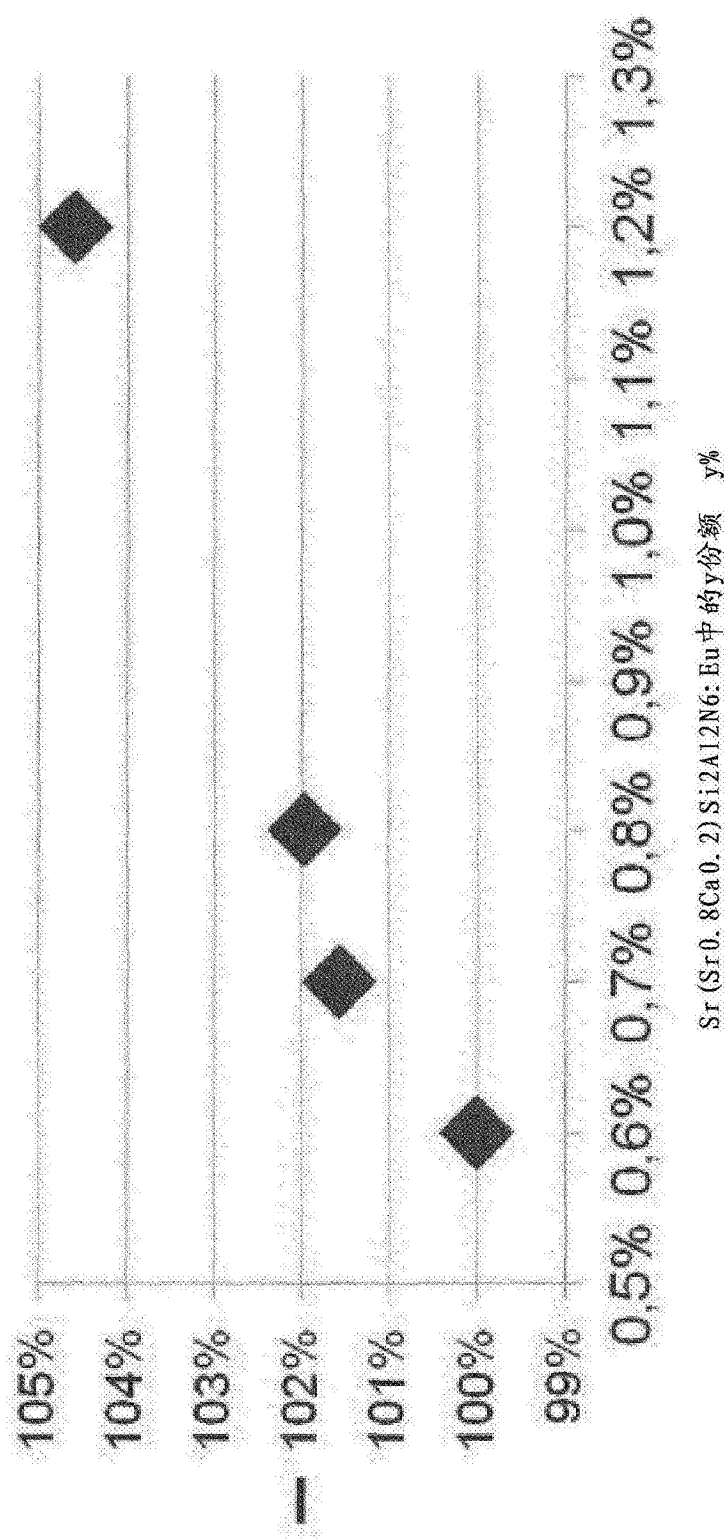


图16

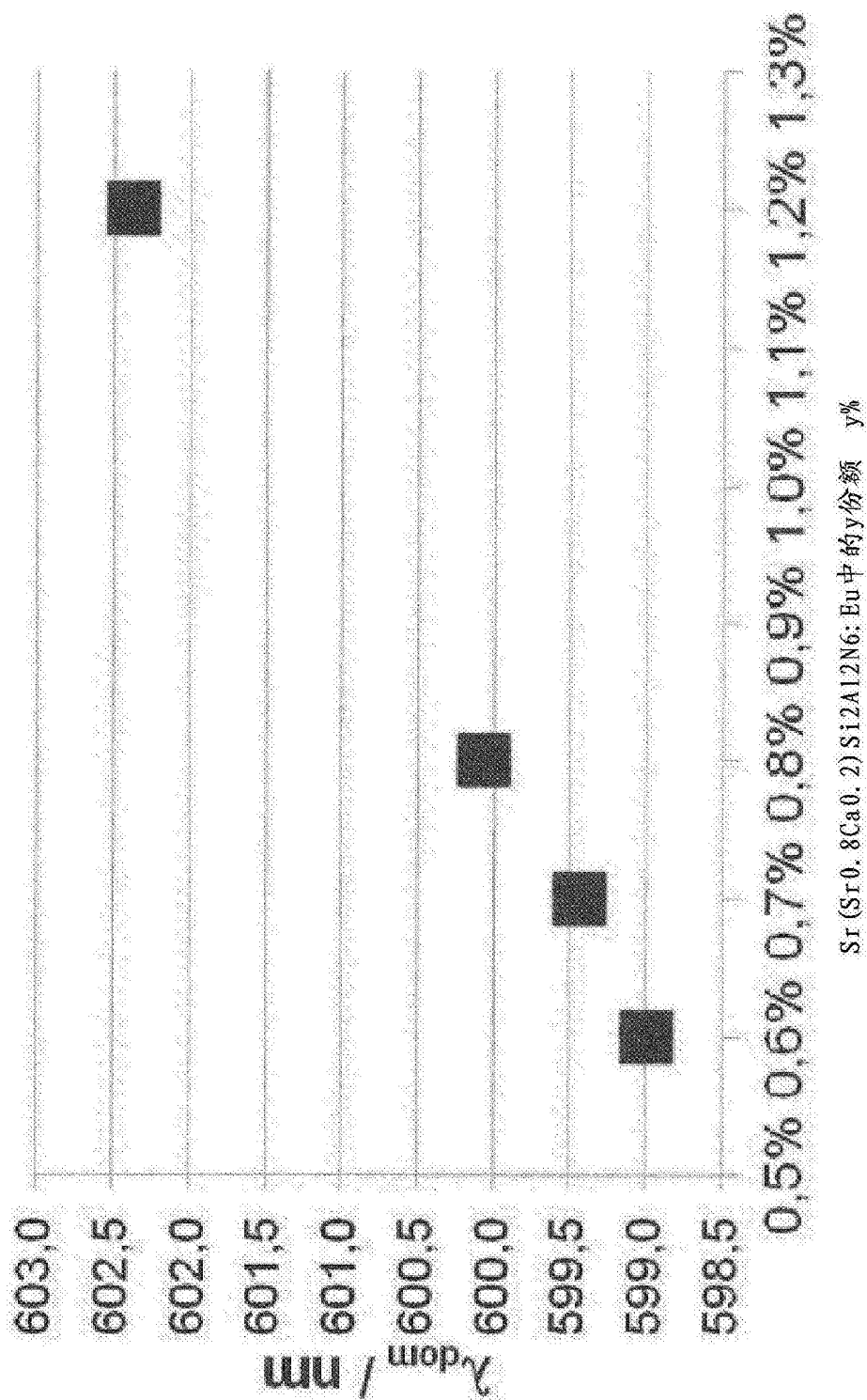


图17

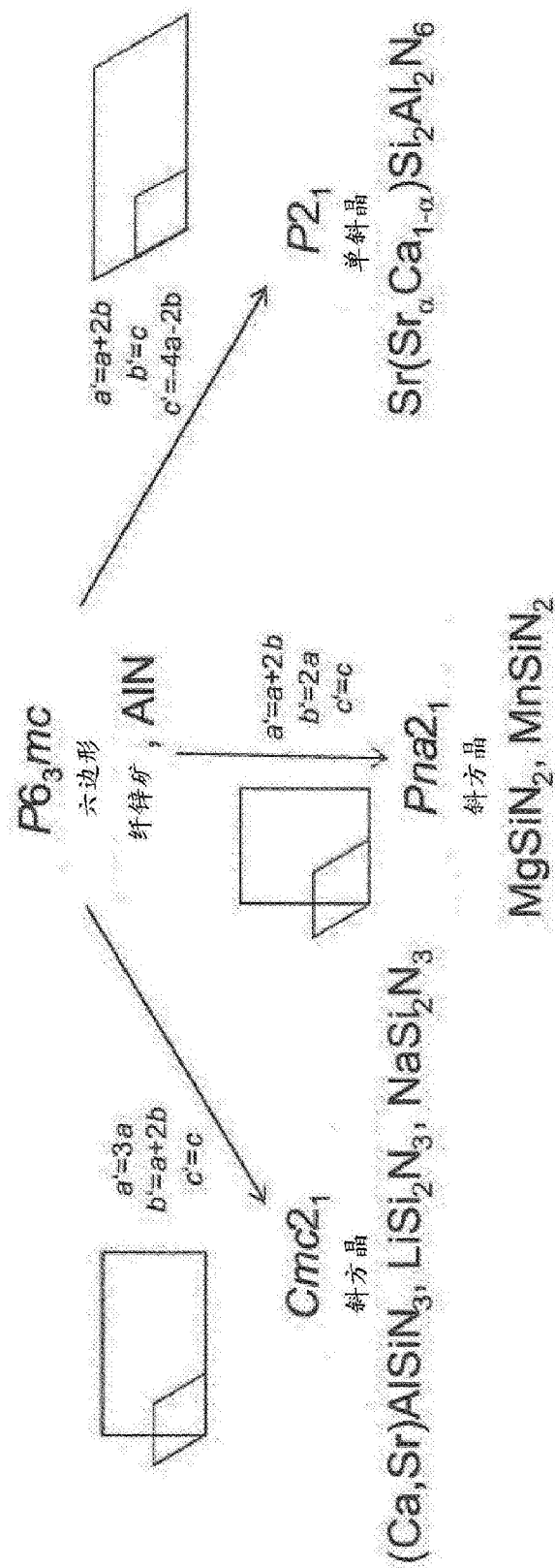


图18

ICSD数据库中的结构数据；空间群Cmc21中的一些化合物；全部NaSiO₃结构类型中的化合物

式	a (Å)	b (Å)	c (Å)	参考文献资料
Ca(Al _{0.94} Si _{1.38})N ₃	9.7558	5.6473	5.0524	Chem. Mater. (1,1989 -(2008) 20, p6704 -p6714)
(Ca _{0.98} Ce _{0.01} Li _{0.01})(Al _{0.6} Si _{1.4})N ₃	9.795	5.6465	5.0590	Chem. Mater. (1,1989 -(2008) 20, p6704 -p6714)
(Sr _{0.3} Ca _{0.8})(AlSi)N ₃	9.813	5.6667	5.08378	Journal of Alloys Compd. (2009), 475, p434 -439
(Sr _{0.3} Ca _{0.5})(AlSi)N ₃	9.8297	5.6879	5.1085	Journal of Alloys Compd. (2009), 475, p434 -439
(Sr _{0.245} Ca _{0.711})(AlSi)N ₃	9.8152	5.73644	5.14905	Journal of Alloys Compd. (2009), 475, p434 -439
Li _{0.94} Ca _{0.04} Eu _{0.01} Al _{0.04} Si _{1.96} N ₃	9.2204	5.3107	4.7861	Journal of Sol. State Chem. (2009), 182 (2), p301 - 311
Sr _{0.952} (AlSi)N ₃	9.8087	5.756	5.16614	Journal of Alloys Compd. (2009), 475, p434 -439
(Sr _{0.95} Eu _{0.01})(AlSi)N ₃	9.843	5.7603	5.177	Journal of Sol. State Chem. (2009), 181 (8), p1848 - 1852

图19

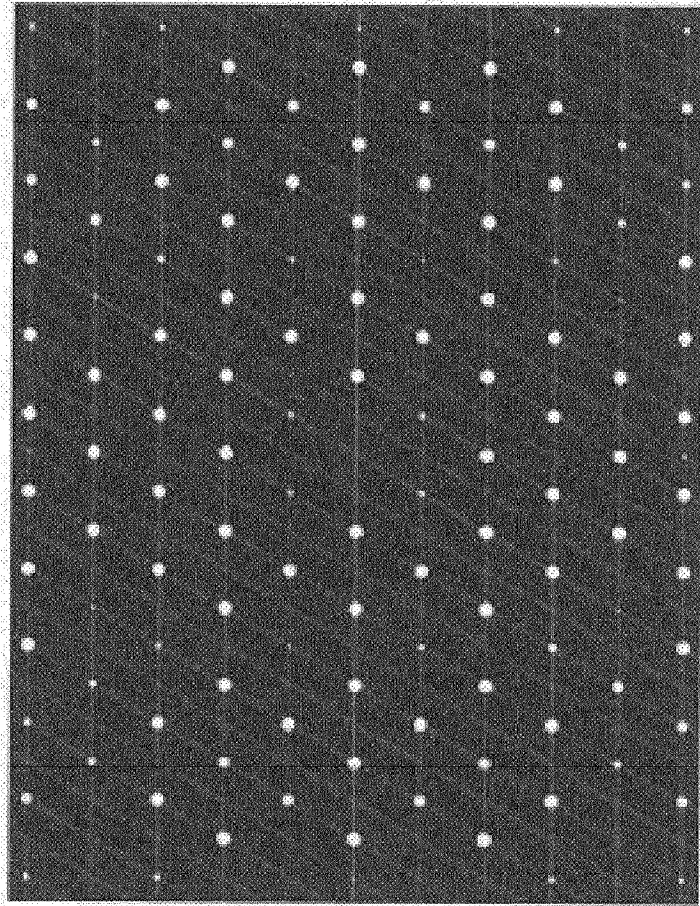


图20a

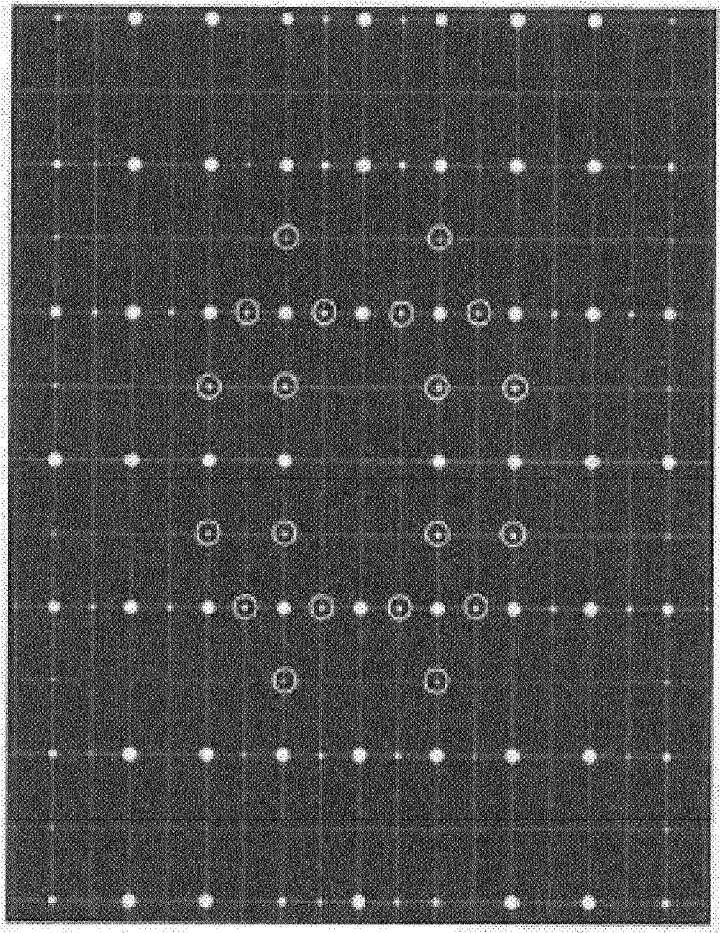


图20b

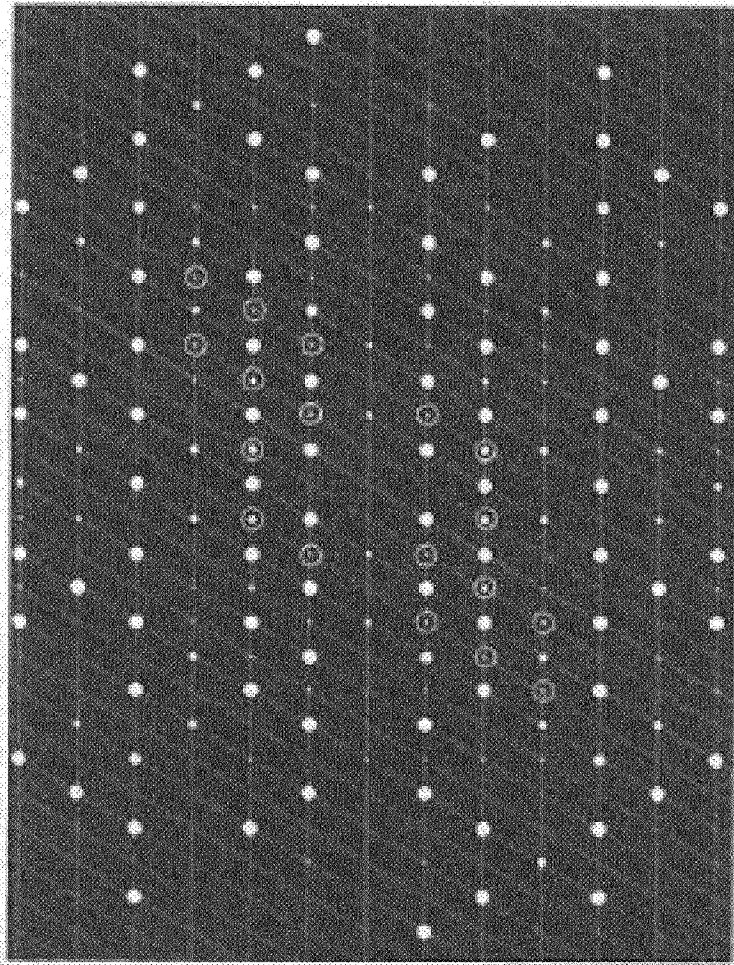


图20c

新型结构Sr(Sr_αCa_{1-α})Si₂Al₂N₆的单晶衍射的解

X射线学解的细节	
晶格参数	
<i>a</i>	574.93(3) pm
<i>b</i>	516.35(3) pm
<i>c</i>	1138.1(2) pm
<i>β</i>	120.341(2) °
公式单位 Z	2
辐射	Mo K _α , λ= 71.073 pm
测量的/无关的反射	8331/ 2053
倒易空间的测量的片段	-8 < <i>h</i> < 8; -7 < <i>k</i> < 8; -16 < <i>l</i> < 17
<i>R</i> _{obs} / <i>wR</i> _{obs}	6.46%/11.38%
GoF	1.97

图21

在新型的结构Sr(Sr_αCa_{1-α})Si₂Al₂N₆中的间距

在新型的结构Sr(Sr _α Ca _{1-α})Si ₂ Al ₂ N ₆ 中重要的原子间距									
Si1/Al1-	N1	175 pm	Si2/Al2-	N1	202 pm	Si3/Al3-	N1	169 pm	
	N2	181 pm		N2	176 pm		N3	194 pm	
	N3	188 pm		N4	178 pm		N4	183 pm	
	N5	182 pm		N6	171 pm		N5	167 pm	
Si4/Al4-	N2	187 pm	Sr1	N1	259 pm	Sr2/Ca2	N2	250 pm	
	N3	159 pm		N3	263 pm		N4	281 pm	
	N4	202 pm		N5_1	264 pm		N6_1	253 pm	
	N6	192 pm		N5_2	270 pm		N6_2	272 pm	
				N5_3	277 pm		N6_3	263 pm	
				N5_4	297 pm				

图22

晶体学参数 (单晶学)

$\text{Sr}(\text{Sr}_{0.624}\text{Ca}_{0.376})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6$ 的晶体学数据

空间群: $P2_1$

晶系: 单斜晶

结构类型: $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6$

晶格参数:

$a = 574.93 \text{ pm}$

$b = 516.35 \text{ pm}$

$c = 1138.1 \text{ pm}$

$\beta = 120.341^\circ$

文献中已知的 $\text{Sr}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{AlSiN}_3$ 的晶体学数据
(结构数据库 ICSD 41-9410)

空间群: $Cmc2_1$

晶系: 斜方晶

结构类型: NaSiO_3

晶格参数:

$a = 984.3 \text{ pm}$

$b = 576.03 \text{ pm}$

$c = 517.7 \text{ pm}$

Atom	Wyck.	s.o.f.	x	y	z	B/10 ⁴ pm ²
Al1	2a	0.5000	0.0349	0.9764	0.1792	0.6948
Al2	2a	0.5000	0.0324	0.9720	0.6794	0.6948
Al3	2a	0.5000	0.6773	0.9899	0.8289	0.6948
Al4	2a	0.5000	0.6615	0.0037	0.3226	0.6948
Si1	2a	0.5000	0.0349	0.9764	0.1792	0.6948
Si2	2a	0.5000	0.0324	0.9720	0.6794	0.6948
Si3	2a	0.5000	0.6773	0.9899	0.8289	0.6948
Si4	2a	0.5000	0.6615	0.0037	0.3226	0.6948
N1	2a	1.0000	0.1210	0.6520	0.2134	0.8212
N2	2a	1.0000	0.0830	0.6350	0.7224	0.8212
N3	2a	1.0000	0.6260	0.6260	0.7640	0.8212
N4	2a	1.0000	0.6520	0.6440	0.2575	0.8212
N5	2a	1.0000	0.7950	0.9920	0.9950	0.8212
N6	2a	1.0000	0.7870	0.0170	0.5132	0.8212
Sr1	2a	1.0000	0.8806	0.4874	0.0004	1.0264
Sr2	2a	0.6240	0.6894	0.4982	0.5016	1.0264
Ca2	2a	0.3760	0.8894	0.4982	0.5016	1.0264

图23

Atom	Wyck.	s.o.f.	x	y	z	B/10 ⁴ pm ²
Al1	8b	0.5000	0.1777	0.1518	0.0256	1.113
Si1	8b	0.5000	0.1777	0.1518	0.0256	1.113
N1	4a	1.0000	0.0000	0.2919	0.3064	1.492
N2	8b	1.0000	0.2714	0.1377	0.3531	1.713
Sr1	4a	0.9900	0.0000	0.1847	0.0000	0.829
Eu1	4a	0.0100	0.0000	0.1847	0.0000	0.829

根据本发明新型的发光材料 (左侧) 的晶体学数据/位置参数
和文献中已知的发光材料 SrAlSiN_3 (右侧) 的晶体学数据/
位置参数的对比

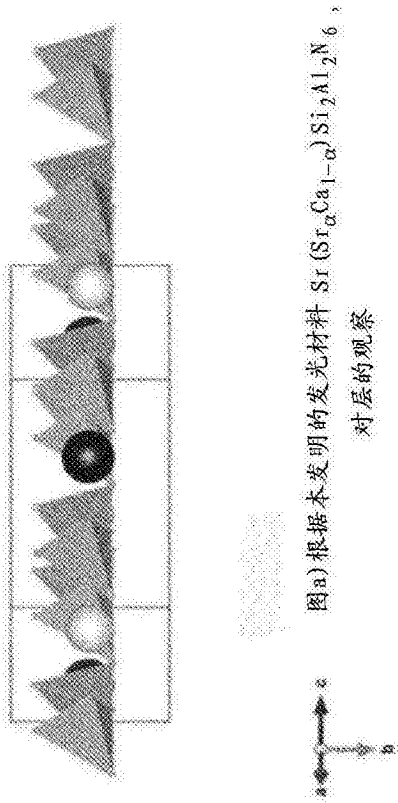


图24a

图b) 根据本发明的发光材料
 $\text{Sr}(\text{Sr}_\alpha\text{Ca}_{1-\alpha})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6$:
 Eu, 观察方向 [010]

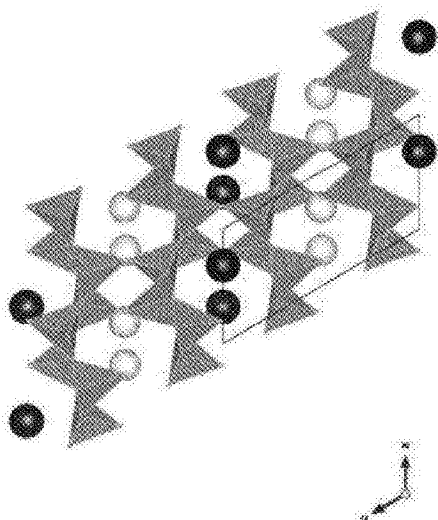
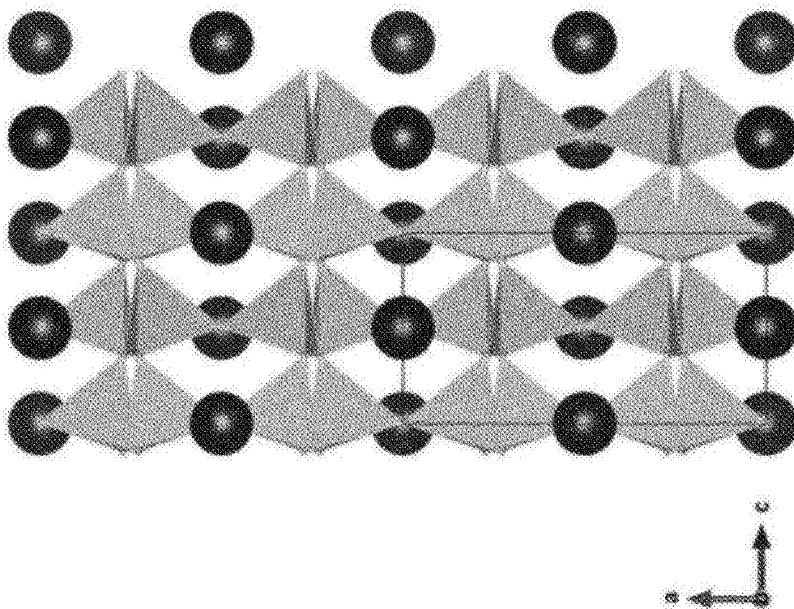


图24b



图c) 文献中已知的发光材料SCASN

图24c

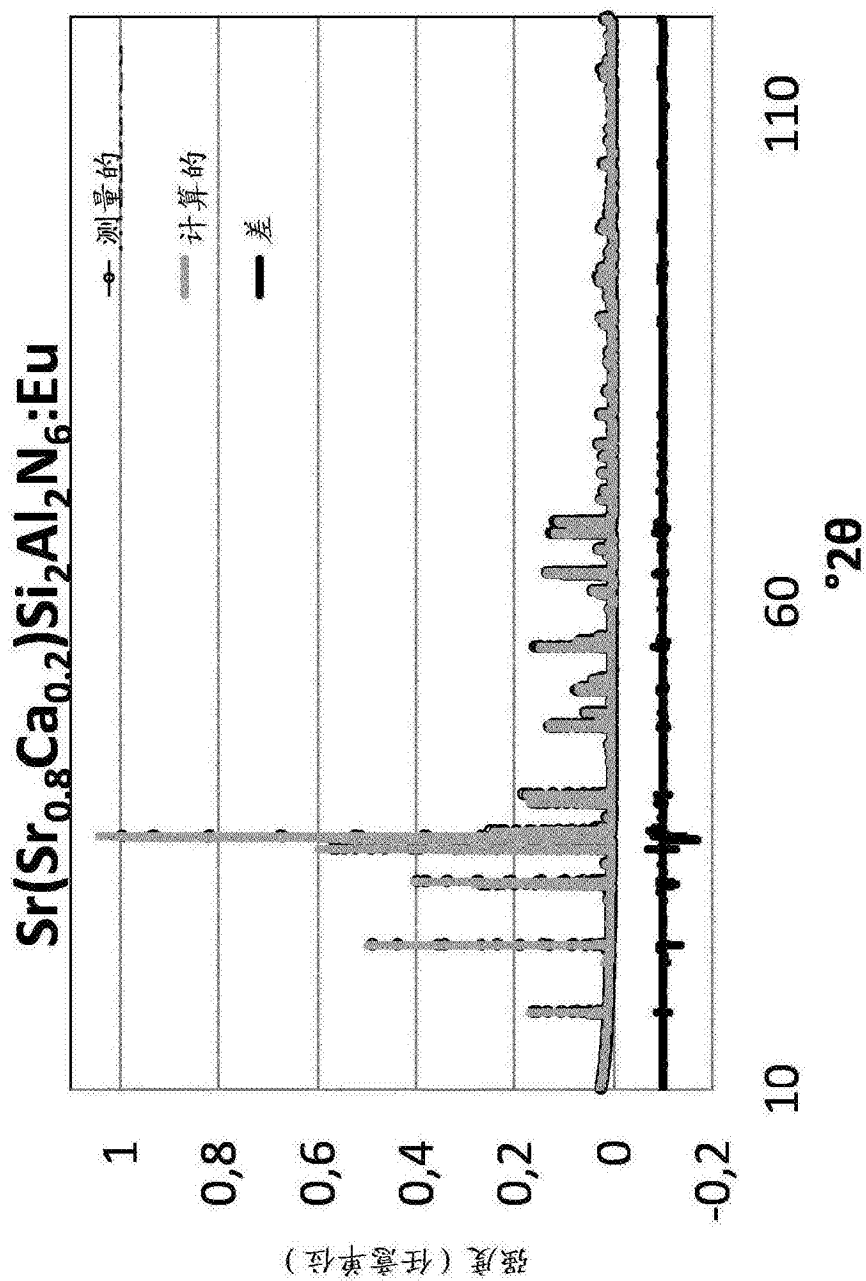


图25

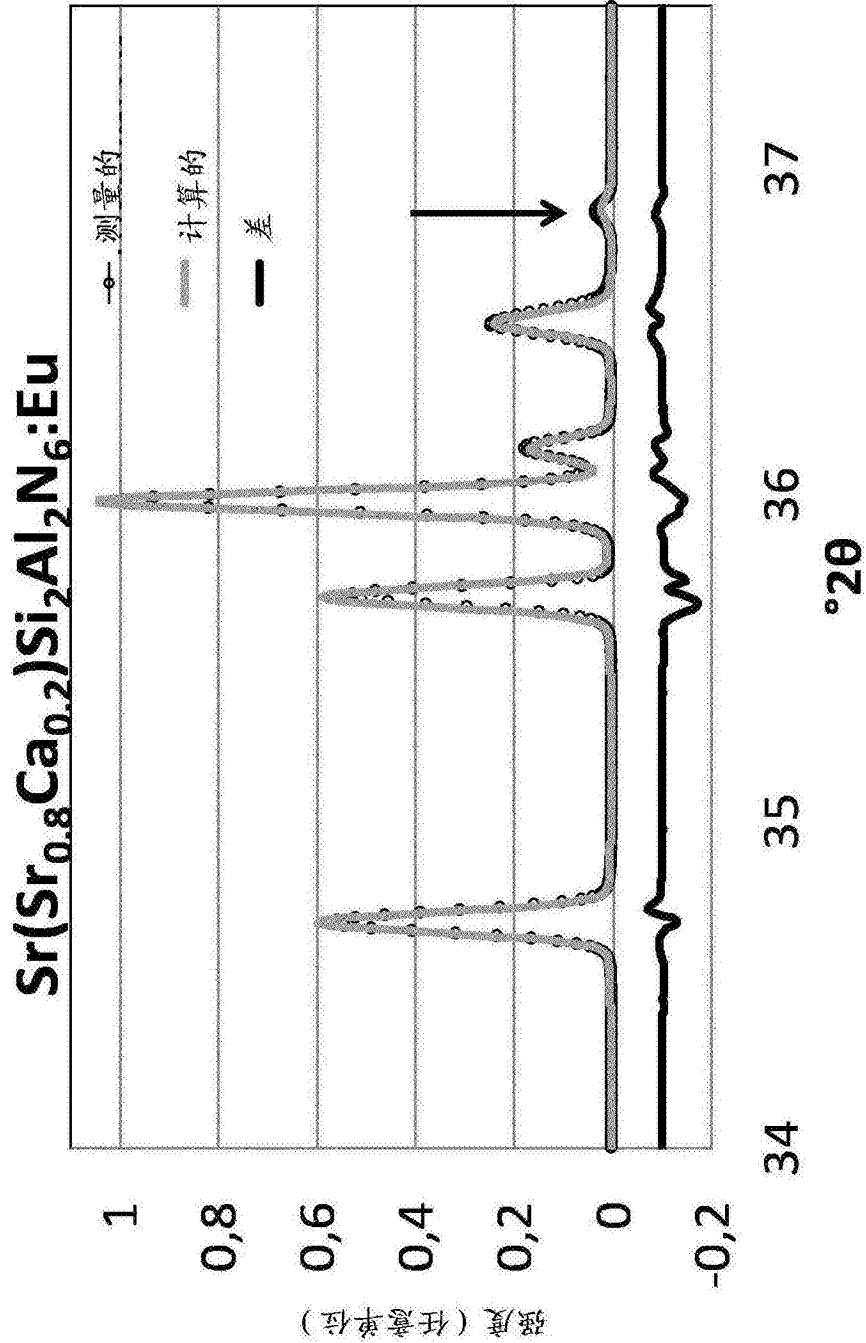


图26

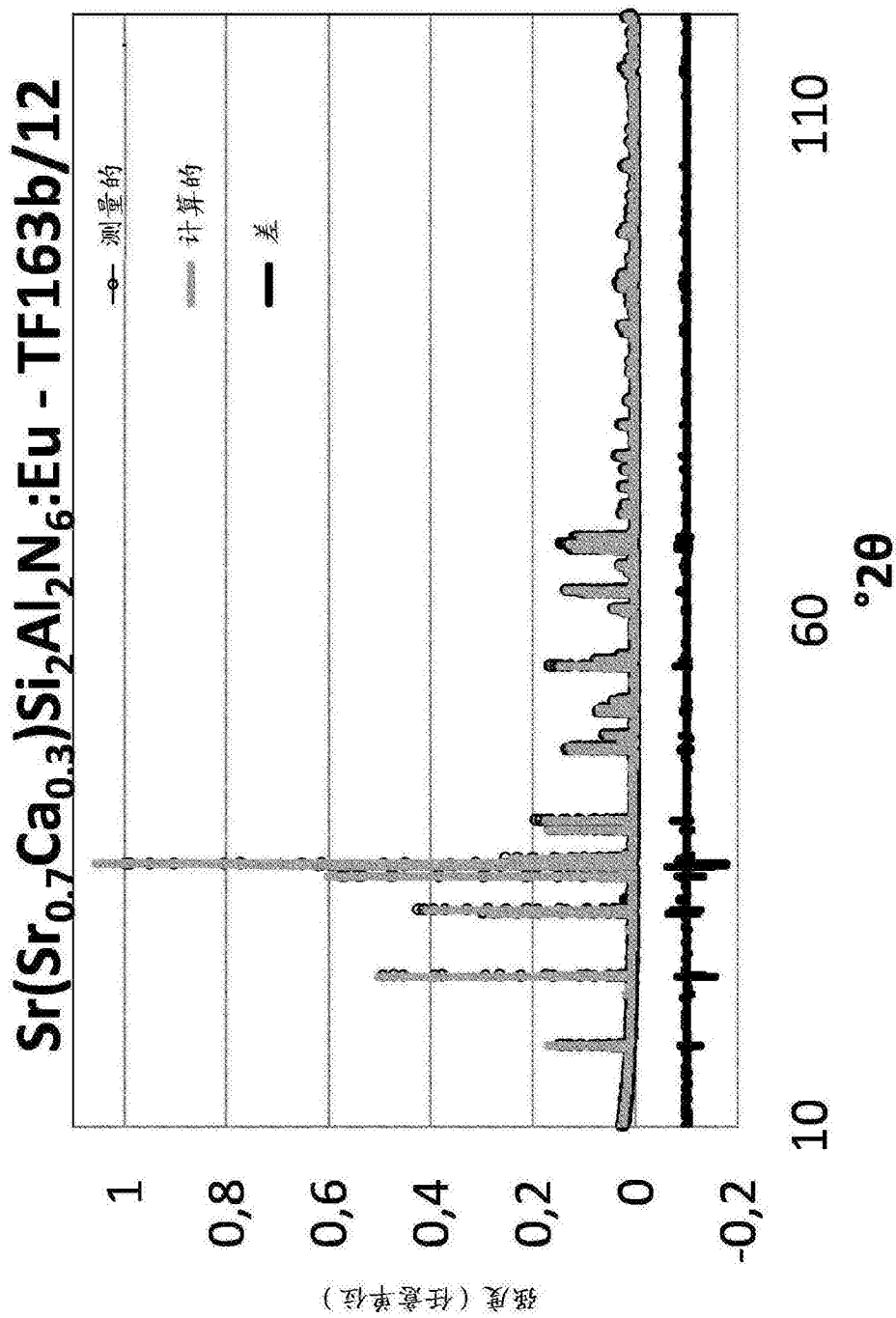


图27

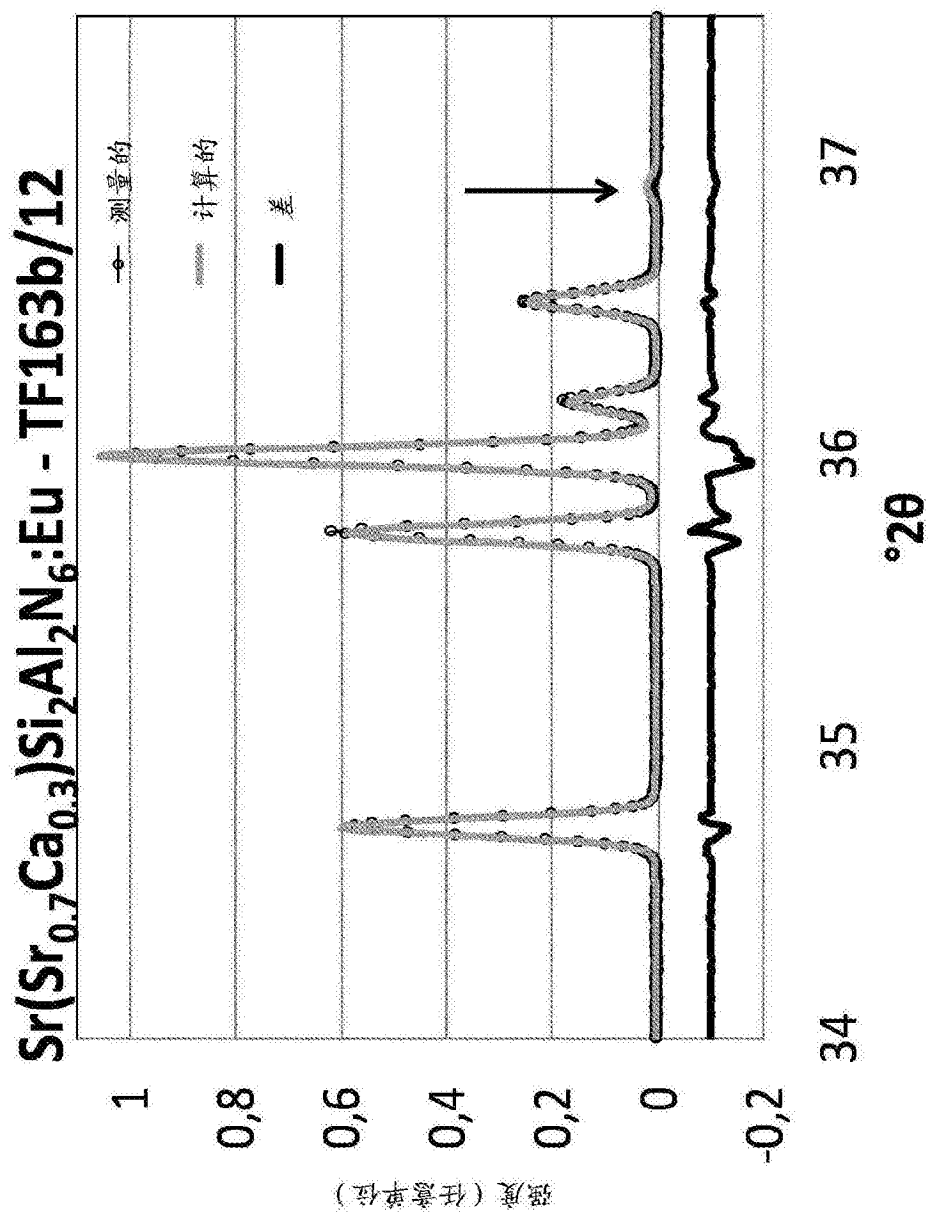


图28

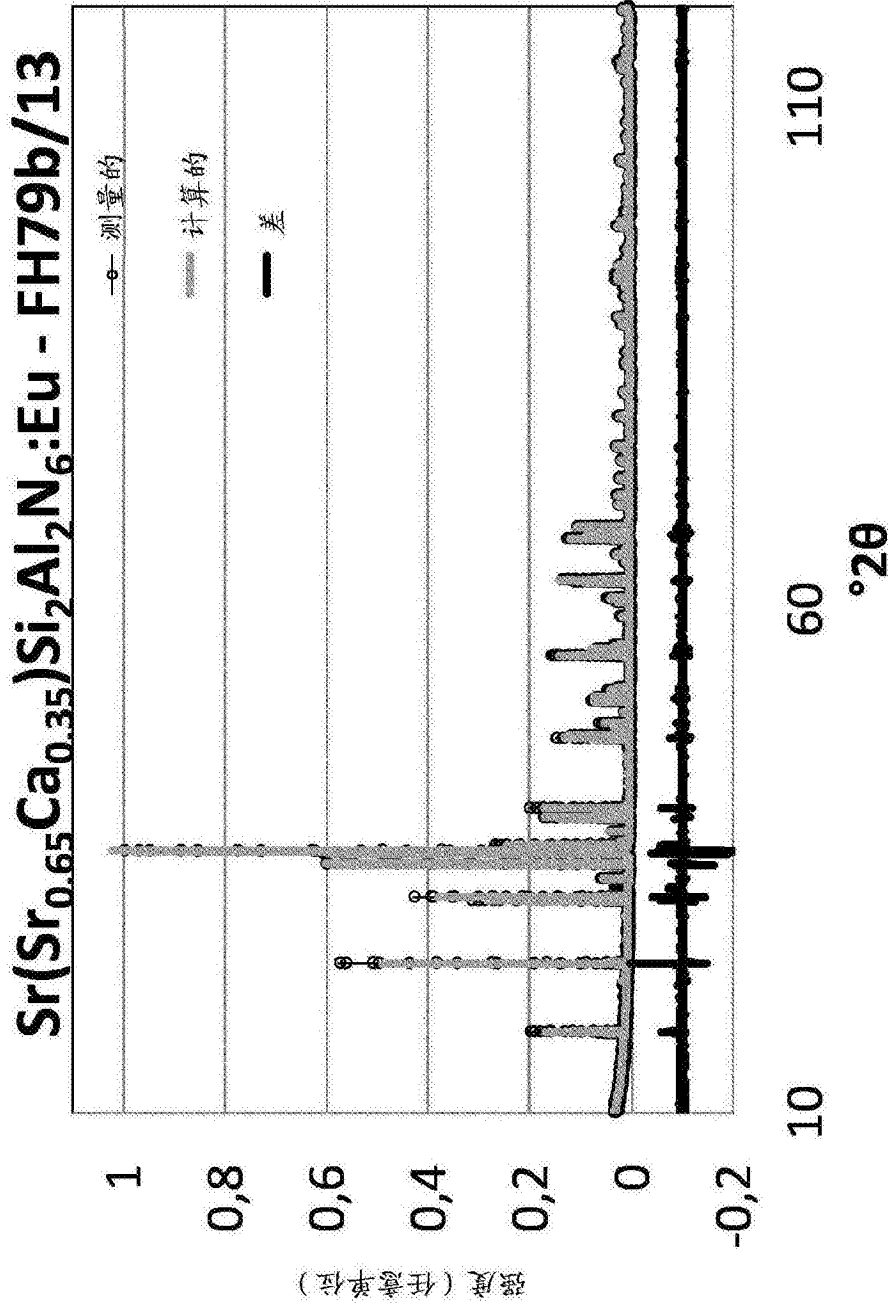


图29

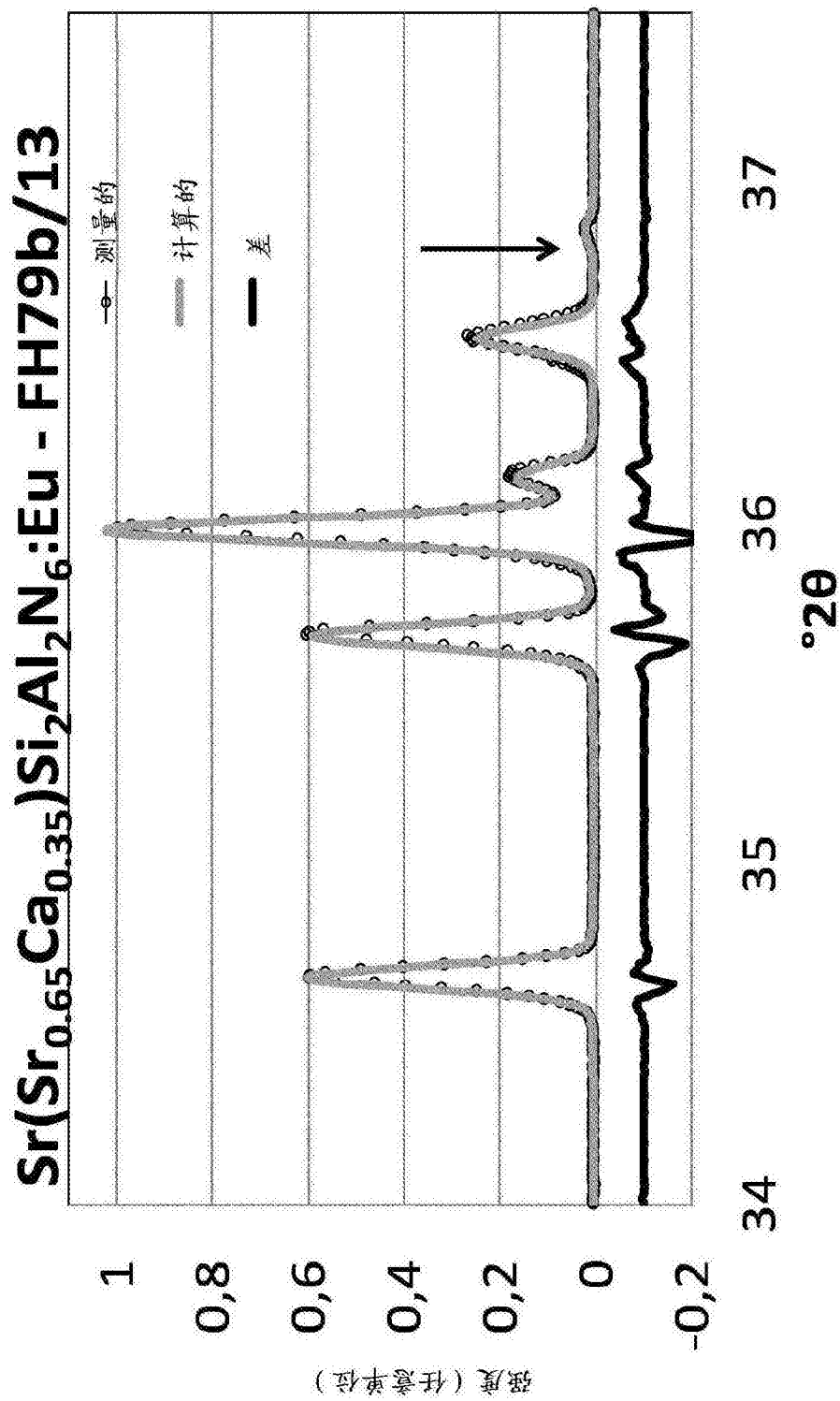


图30

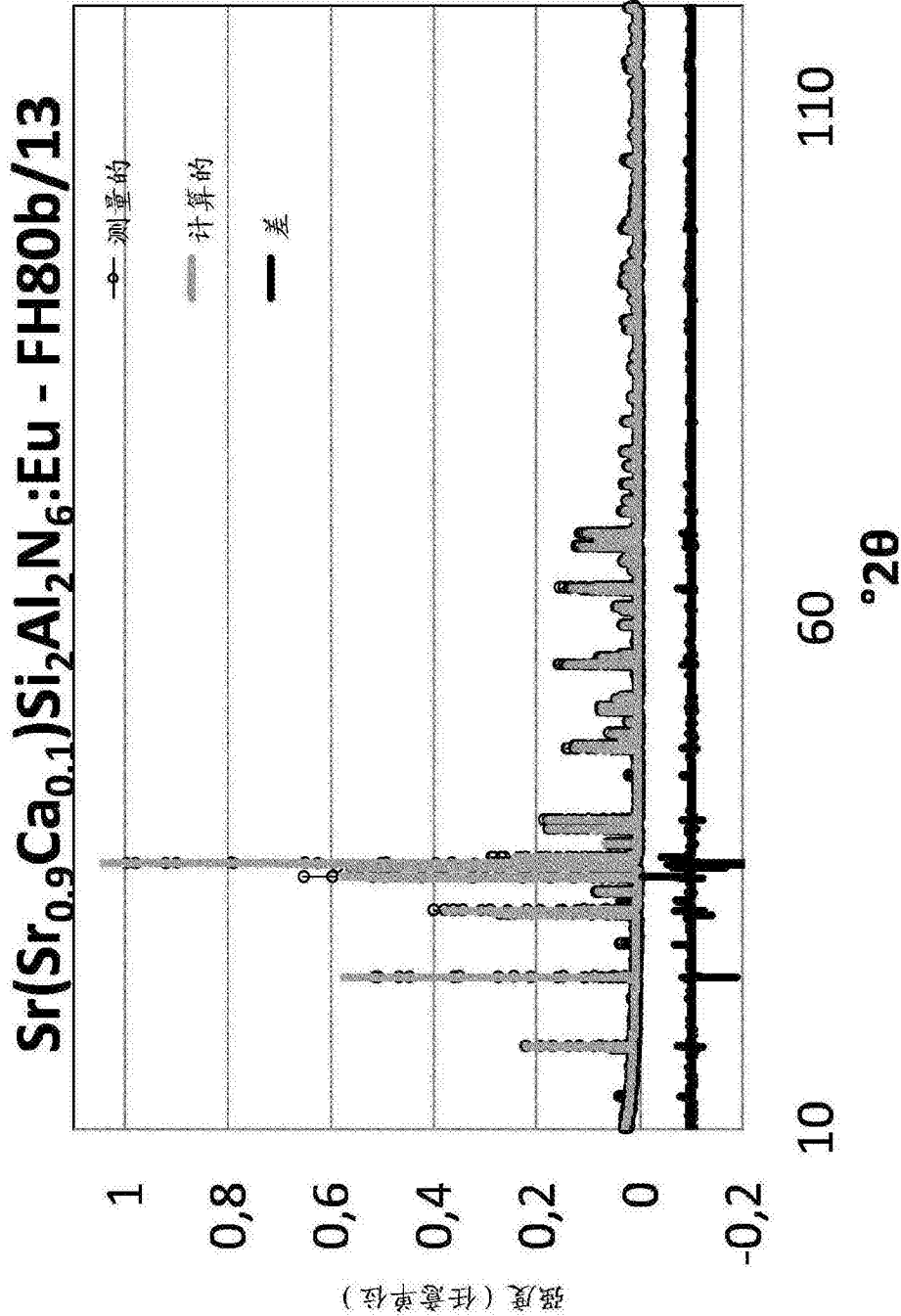


图31

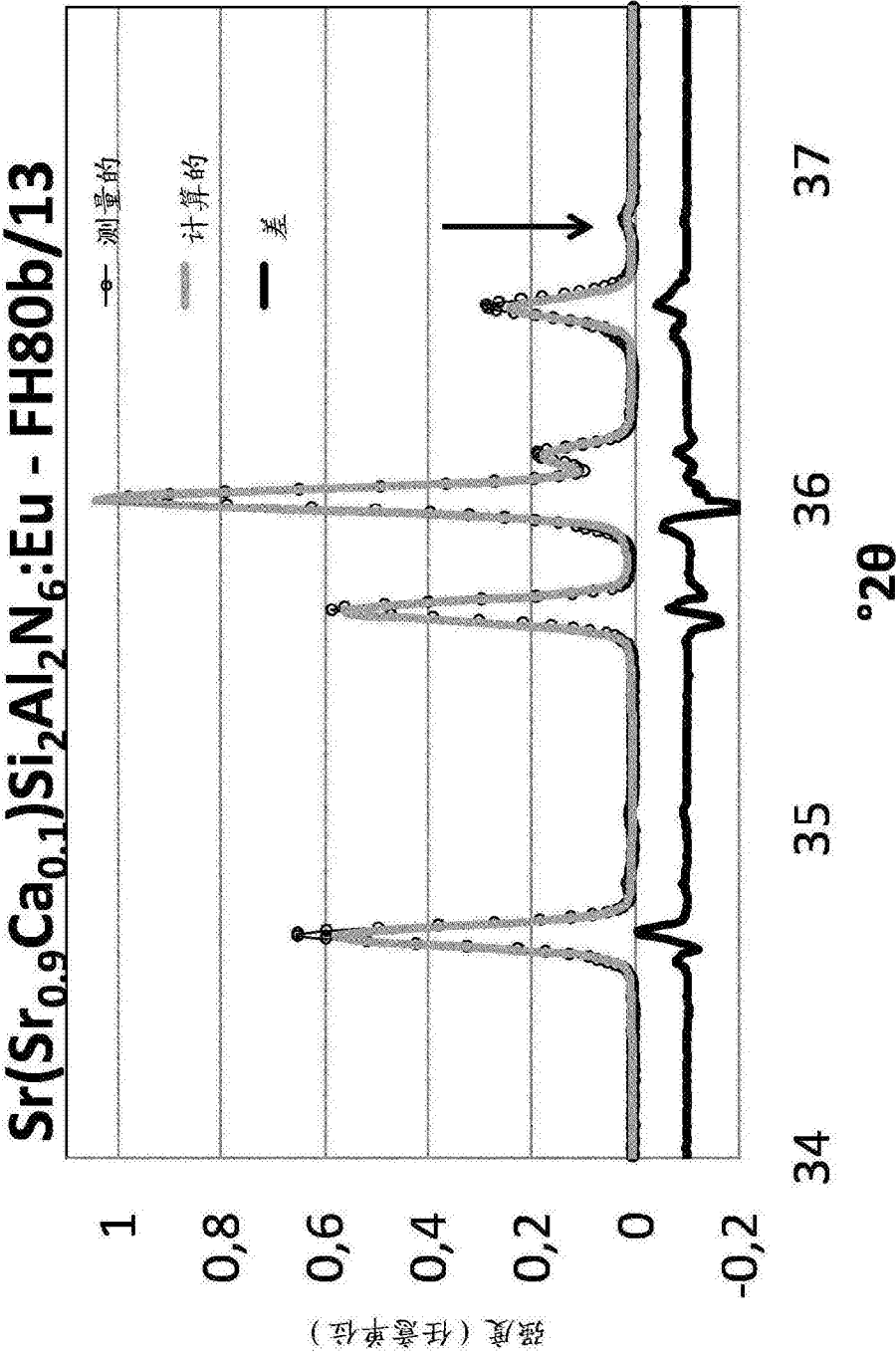


图32

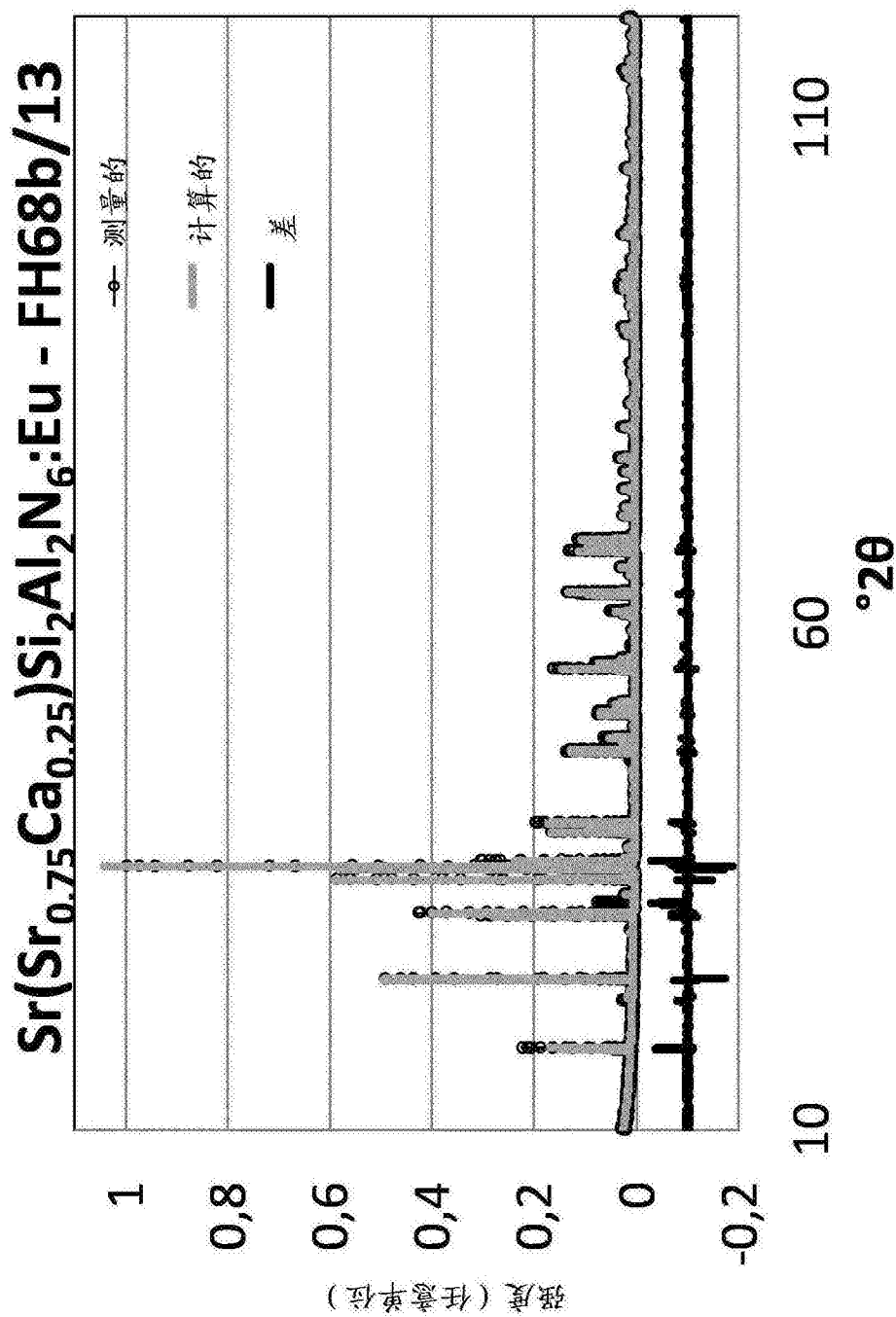


图33

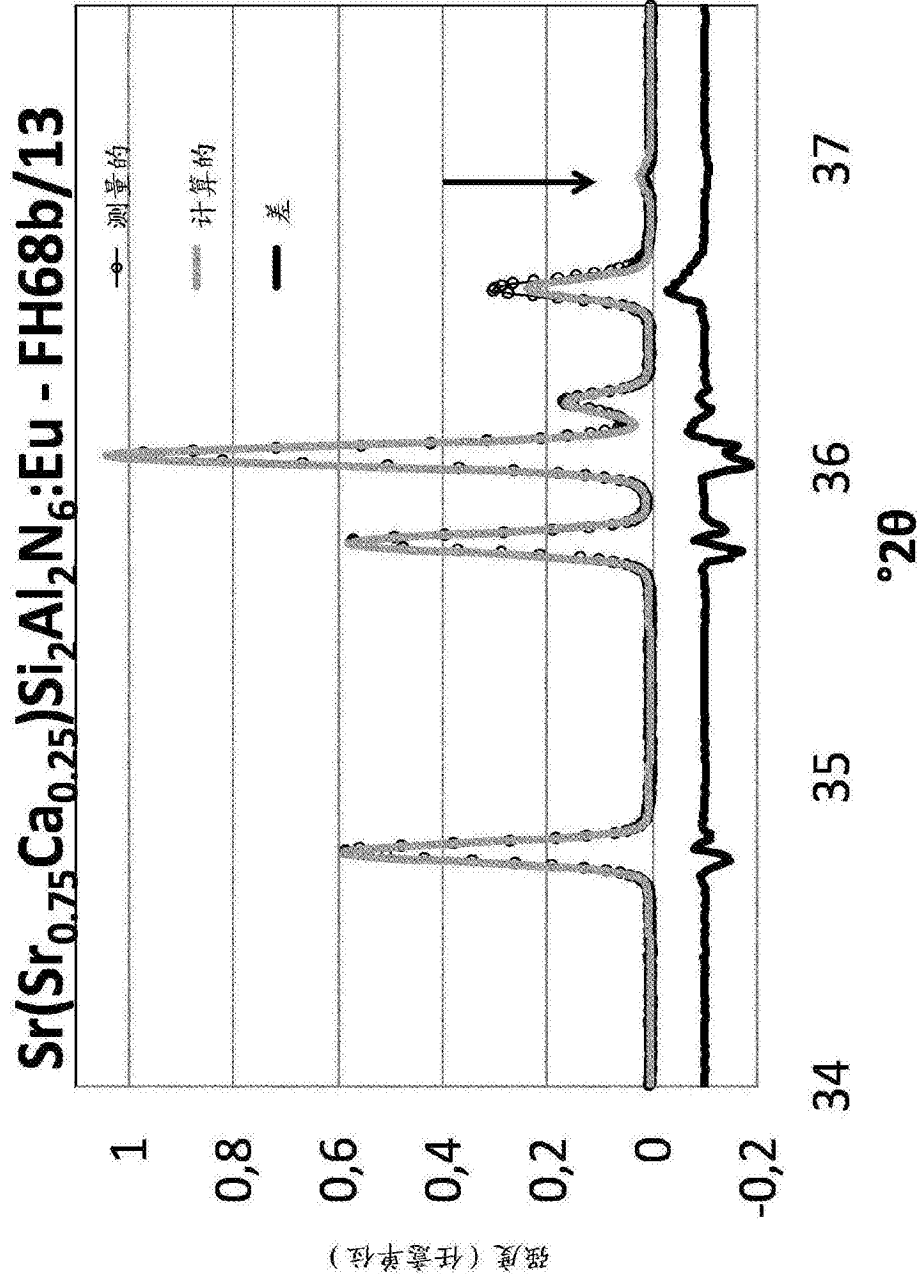


图34

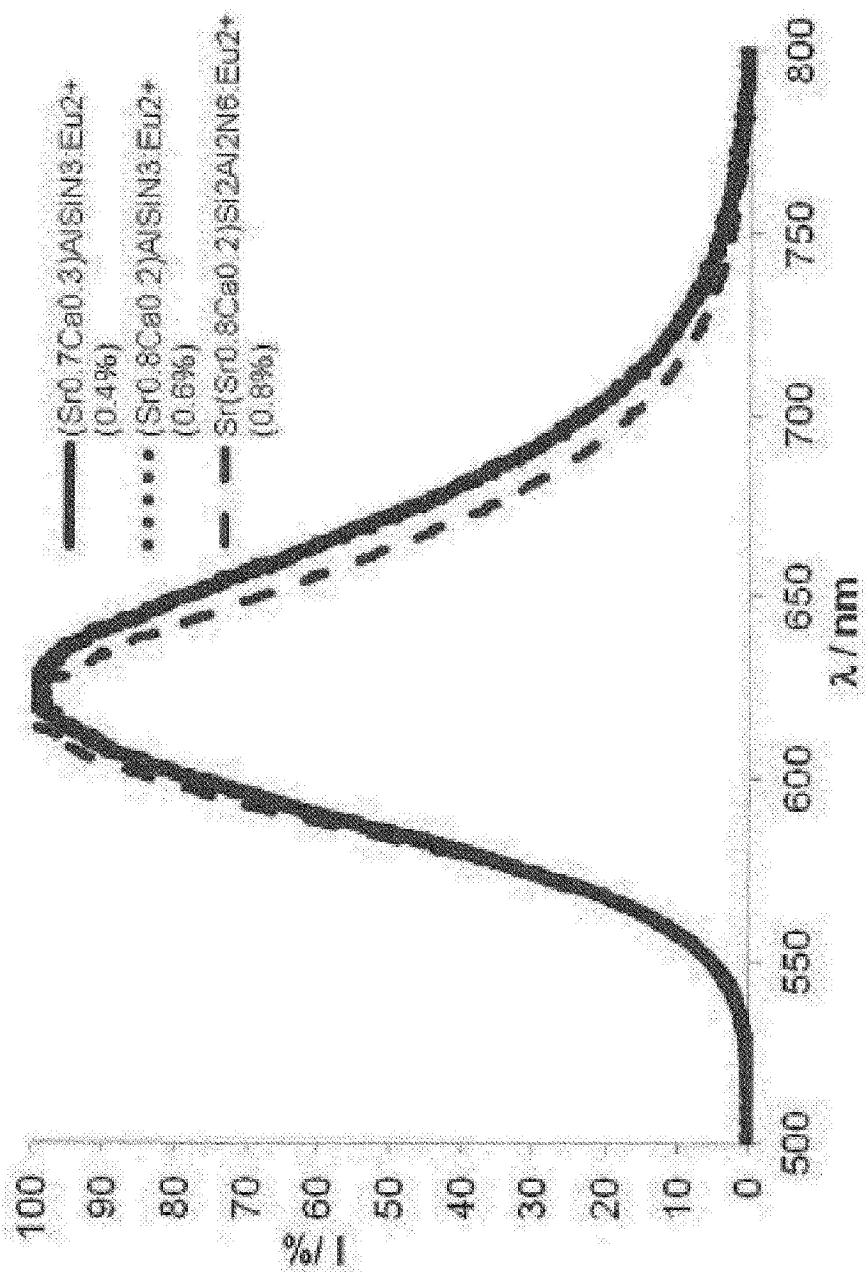


图35a

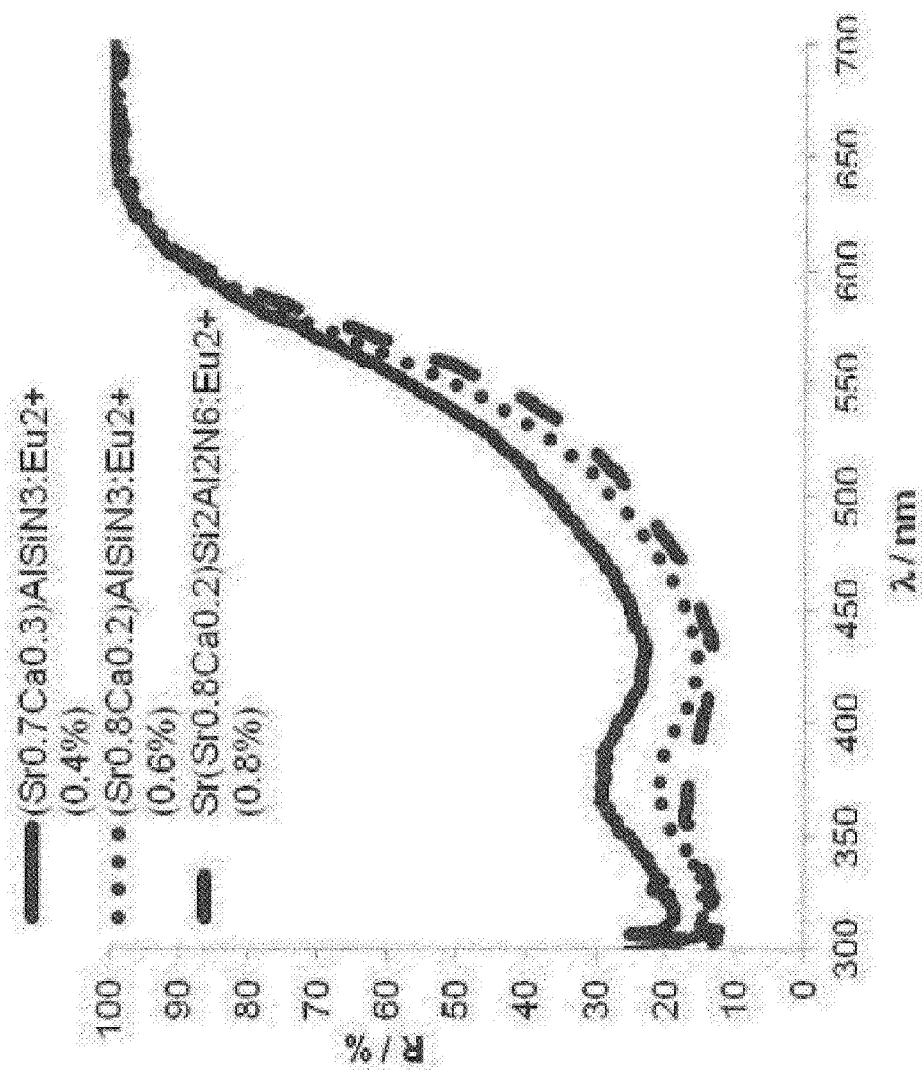


图35b

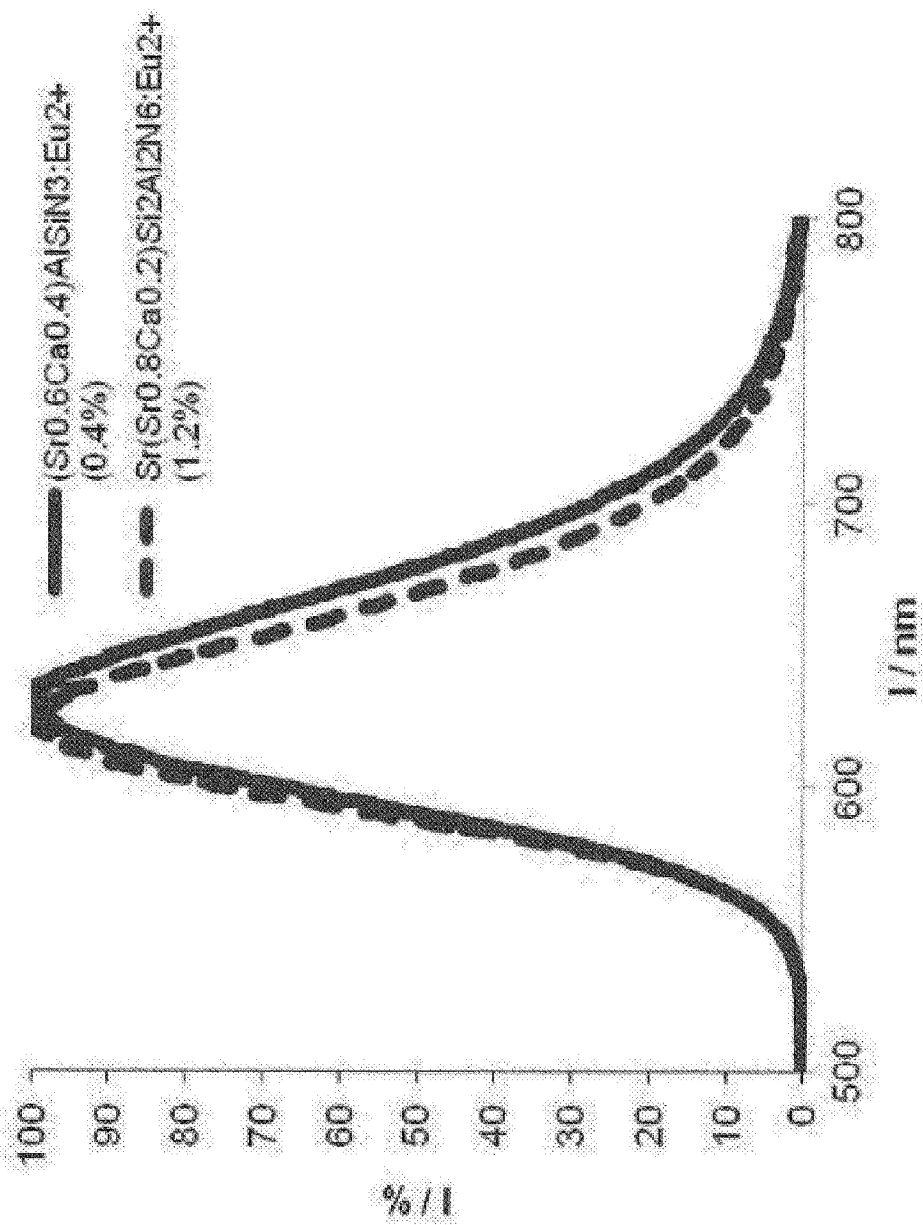


图36a

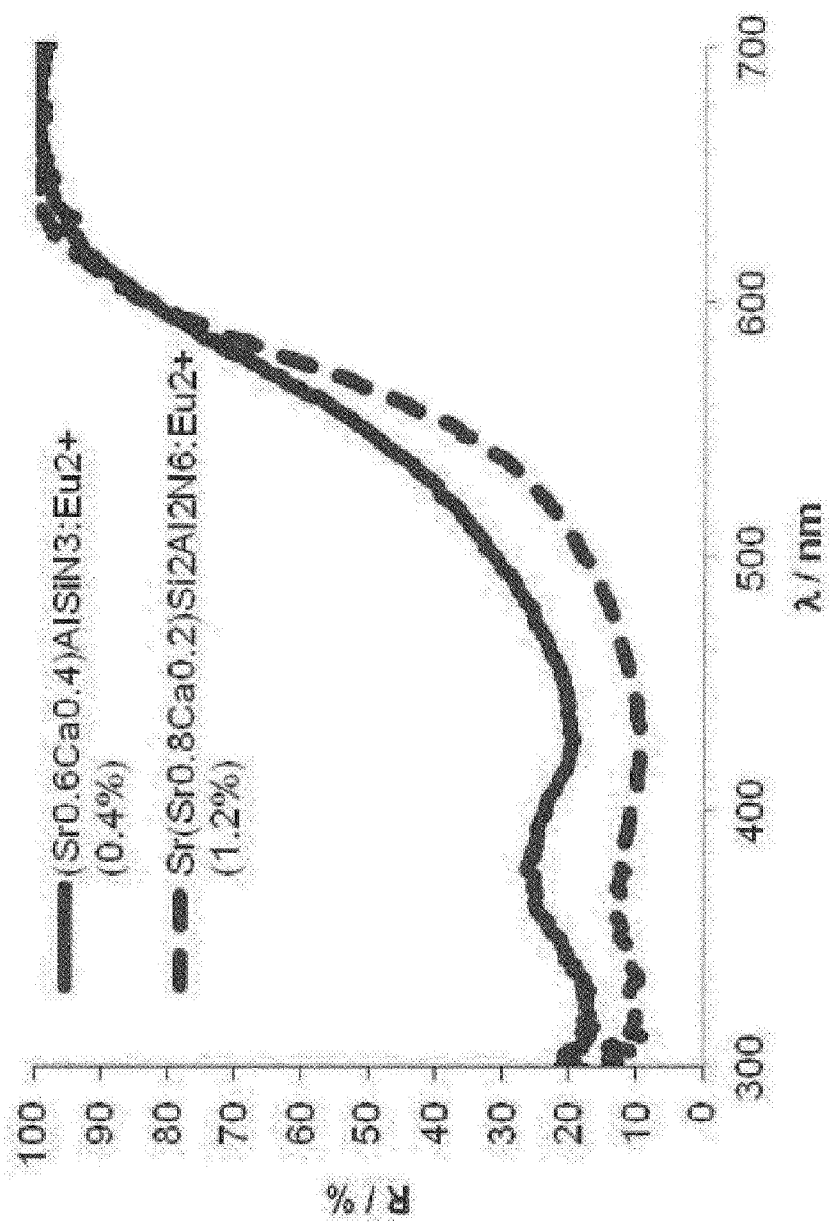


图36b

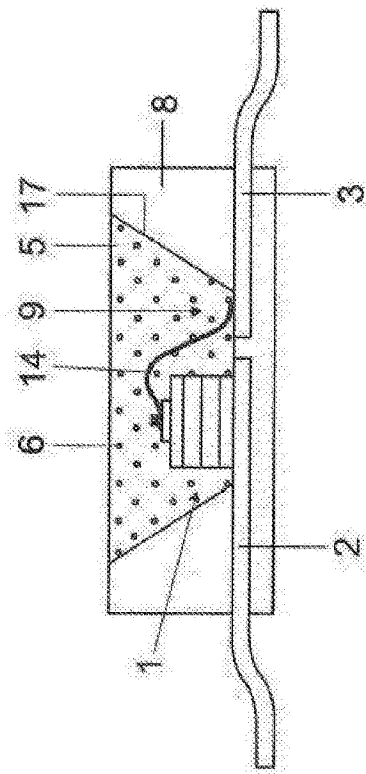


图37

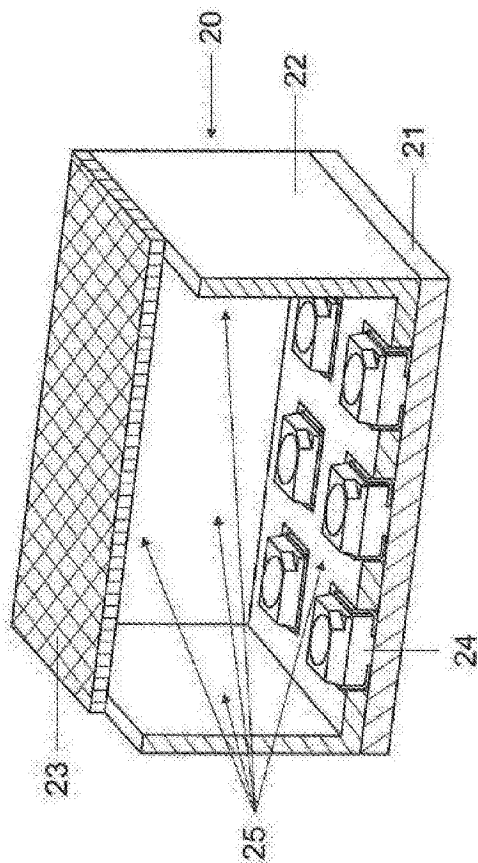


图38

组成			称重/g												光学特性	
Ca _{1-x} Sr _x AlSiN _{3-y} Eu 或 Sr(Sr _{1-a} Ca _{1-a})Si ₂ Al ₂ N _{6-y} Eu (a=2x-1)																
试验	y	x	Ca3N2	Si3N2	AlF3	SrF2	BaF2	Li2B4O7	LiBF4	Si3N4	AlN	Eu2O3	总重	CIE x	CIE y	
FH005_13	0.6%	0.8	2.746	21.552	0.875	0.436	0	0	0	12.993	11.104	0.293	50	0.632	0.365	
FH006_13	0.6%	0.8	2.730	21.428	0.290	1.301	0	0	0	12.918	11.040	0.292	50	0.632	0.365	
FH007_13	0.6%	0.8	2.729	21.416	0.232	1.387	0	0	0	12.911	11.034	0.292	50	0.634	0.364	
FH008_13	0.6%	0.8	2.748	21.564	0.934	0.349	0	0	0	13.000	11.111	0.294	50	0.632	0.365	
FH009_13	0.6%	0.8	2.738	21.492	1.163	0	0	0	0	12.957	11.357	0.293	50	0.631	0.366	
FH010_13	0.6%	0.8	2.646	20.769	1.124	1.682	0	0	0	12.521	10.975	0.283	50	0.631	0.366	
FH011_13	0.6%	0.8	2.574	20.202	1.641	2.454	0	0	0	12.179	10.676	0.275	50	0.633	0.364	
FH012_13	0.6%	0.8	2.506	19.665	2.129	3.185	0	0	0	11.855	10.392	0.268	50	0.632	0.364	
FH013_13	0.6%	0.8	2.731	21.434	0	0	0	0	1.295	12.922	11.326	0.292	50	0.635	0.363	
FH014_13	0.6%	0.8	2.735	21.463	0.581	0	0	0	0.648	12.939	11.342	0.292	50	0.633	0.364	
FH015_13	0.6%	0.8	2.719	21.340	0.000	0.864	0	0	0.645	12.865	11.277	0.290	50	0.634	0.364	
FH016_13	0.6%	0.8	2.725	21.389	0.387	0.578	0	0	0.432	12.895	11.303	0.291	50	0.633	0.364	
FH029_13	0.6%	0.8	2.671	20.961	0	0	2.369	0	0	12.637	11.077	0.285	50	0.633	0.364	
FH030_13	0.6%	0.8	2.704	21.223	0.574	0	1.199	0	0	12.795	11.215	0.289	50	0.631	0.366	
FH031_13	0.6%	0.8	2.689	21.103	0.000	0.854	1.193	0	0	12.722	11.152	0.287	50	0.630	0.367	
FH032_13	0.6%	0.8	2.701	21.195	0.000	0	1.198	0	0.640	12.778	11.200	0.289	50	0.636	0.361	
FH037_13	0.4%	0.6	5.741	16.896	0.305	1.368	0	0	0	13.581	11.905	0.204	50	0.636	0.360	
FH038_13	0.4%	0.6	5.738	16.886	0.244	1.458	0	0	0	13.573	11.897	0.204	50	0.635	0.361	
FH039_13	0.4%	0.6	5.776	16.999	0.920	0.459	0	0	0	13.664	11.977	0.206	50	0.637	0.359	
FH040_13	0.4%	0.6	5.779	17.009	0.982	0.367	0	0	0	13.672	11.984	0.206	50	0.638	0.358	
FH041_13	0.4%	0.6	5.793	17.048	0.000	0	0	0	1.239	13.703	12.011	0.206	50	0.636	0.359	
FH042_13	0.4%	0.6	5.793	17.049	0.615	0	0	0	0.620	13.704	12.012	0.206	50	0.640	0.356	
FH043_13	0.4%	0.6	5.758	16.946	0	0.915	0	0	0.616	13.621	11.940	0.205	50	0.639	0.357	
FH044_13	0.4%	0.6	5.785	17.025	0	0	0	0.619	0.686	13.685	11.995	0.206	50	0.642	0.354	

图39a/1

组成 Ca _{1-x} Si _{2x} AlSiN _{3-y} Eu 或 Sr(Si ₂ Ca _{1-x})Si _{2x} AlN _{3-y} Eu (a=2x-1)	称重/g										光学特性					
	试验	y	x	Ca3N2	Sr3N2	AlF3	SrF2	BaF2	Li2B4O7	LiBF4	Si3N4	AlN	Eu2O3	总重	CIE x	CIE y
FH046_13	0.4%	0.6	5.747	16.913	0	1.205	0	0	0.418	0	13.595	11.917	0.205	50	0.639	0.358
FH047_13	0.4%	0.6	5.737	16.885	0	1.458	0	0	0.245	0	13.573	11.897	0.204	50	0.639	0.358
FH048_13	0.4%	0.6	5.782	17.017	0	0	0	0	0.421	0.905	13.679	11.990	0.206	50	0.640	0.356
FH049_13	0.4%	0.6	5.780	17.011	0	0	0	0	0.247	1.096	13.674	11.986	0.206	50	0.640	0.356
FH050_13	0.4%	0.6	5.793	17.050	0.809	0	0	0	0.421	0	13.707	12.013	0.206	50	0.639	0.357
FH051_13	0.4%	0.6	5.793	17.049	0.984	0	0	0	0.248	0	13.707	12.013	0.206	50	0.639	0.358
FH052_13	0.4%	0.6	5.770	16.980	0.408	0.611	0	0	0.411	0	13.661	11.964	0.205	50	0.639	0.358
FH053_13	0.4%	0.6	5.725	17.196	0.486	0.728	0	0	0.245	0	13.545	11.871	0.204	50	0.639	0.358
FH058_13	0.4%	0.6	5.704	17.134	0.906	0.606	0	0	0.122	0	13.496	11.828	0.203	50	0.636	0.360
FH059_13	0.4%	0.6	5.753	17.280	0.000	1.100	0	0	0.123	0	13.611	11.929	0.205	50	0.637	0.360
FH060_13	0.4%	0.6	5.793	17.049	1.107	0.000	0	0	0.124	0	13.707	12.013	0.206	50	0.638	0.358
FH061_13	0.4%	0.6	5.722	17.186	0.818	0.548	0	0	0.122	0	13.537	11.864	0.204	50	0.638	0.359
FH064_13	0.8%	0.8	2.791	21.907	0.119	0	0	0	0	0	13.209	11.577	0.398	50	0.634	0.364
FH065_13	1.0%	0.8	2.786	21.863	0.118	0	0	0	0	0	13.183	11.554	0.496	50	0.636	0.360
FH066_13	1.2%	0.8	2.780	21.820	0.118	0	0	0	0	0	13.157	11.531	0.594	50	0.641	0.357
FH067_13	1.2%	0.9	1.354	23.908	0.115	0	0	0	0	0	12.814	11.230	0.579	50	0.633	0.366
FH068_13	1.2%	0.875	1.704	23.397	0.116	0	0	0	0	0	12.898	11.304	0.582	50	0.636	0.362
FH069_13	1.2%	0.85	2.058	22.878	0.117	0	0	0	0	0	12.983	11.378	0.586	50	0.640	0.358
FH070_13	1.2%	0.825	2.417	22.353	0.117	0	0	0	0	0	13.069	11.454	0.590	50	0.642	0.356
FH079_13	1.2%	0.925	1.009	24.413	0.114	0	0	0	0	0	12.731	11.158	0.575	50	0.628	0.370
FH080_13	1.2%	0.95	0.668	24.912	0.114	0	0	0	0	0	12.649	11.086	0.571	50	0.626	0.372
FH081_13	1.5%	0.8	2.772	21.756	0.118	0	0	0	0	0	13.118	11.497	0.740	50	0.645	0.353
FH082_13	2.0%	0.8	2.759	21.649	0.117	0	0	0	0	0	13.053	11.440	0.982	50	0.654	0.345
TF88/12	0.5%	0.7	8.632	39.518	0.244	0	0	0	0	0	27.227	23.866	0.512	100	0.635	0.364
TF93/12	0.6%	0.8	5.594	43.903	0.238	0	0	0	0	0	26.468	23.200	0.598	100	0.638	0.361
TF99/12	0.5%	0.7	8.632	39.518	0.244	0	0	0	0	0	27.227	23.866	0.512	100	0.632	0.366

图39a/2

组成 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlSiN}_3:\text{yEu}$ 或 $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_b\text{Al}_2\text{N}_6:\text{yEu}$ ($a=2x-1$)	称量 /g										光学特性					
	试验	y	x	Ca3N2	Sr3N2	AlF3	SrF2	BaF2	Li2B4O7	LiBF4	Si3N4	AlN	Eu2O3	总重	CIE x	CIE y
	TF 100/12	0.6%	0.8	5.594	43.903	0.238	0	0	0	0	26.468	23.200	0.598	100	0.628	0.371
	TF 103/12	0.5%	0.8	5.600	43.947	0.238	0	0	0	0	26.494	23.223	0.499	100	0.624	0.375
	TF 131/12	0.6%	0.9	2.724	48.097	0.231	0	0	0	0	25.774	22.592	0.582	100	0.622	0.377
	TF 132/12	0.7%	0.9	2.721	48.050	0.231	0	0	0	0	25.749	22.570	0.678	100	0.624	0.375
	TF 133/12	0.8%	0.9	2.719	48.004	0.231	0	0	0	0	25.724	22.548	0.774	100	0.626	0.372
	TF 161/12	1.0%	0.9	2.713	47.911	0.231	0	0	0	0	25.674	22.505	0.966	100	0.635	0.364
	TF 162/12	1.2%	0.9	2.708	47.818	0.230	0	0	0	0	25.625	22.461	1.157	100	0.637	0.362
	TF 163/12	0.6%	0.85	4.140	46.028	0.235	0	0	0	0	26.116	22.892	0.590	100	0.624	0.374
	TF 168/12	0.9%	0.9	2.716	47.957	0.231	0	0	0	0	25.699	22.527	0.870	100	0.629	0.370
	TF 169/12	1.2%	0.95	1.337	49.826	0.227	0	0	0	0	25.295	22.173	1.142	100	0.631	0.368

图39a/3

图 39b/1

[illegible]

图39b/2

图 39b/3

图 39b/4

	λ_{dom} (蓝色LED)	发光材料	发光材料浓度	x	y	Φ_{e} (封装) Φ_{e} (未封装)	Φ_{v} (封装) Φ_{v} (未封装)
对比实例1	447,6	$(\text{Ca}_{0,1}\text{Sr}_{0,4}\text{Ba}_{0,5})_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}$ (6%)	20 %	0,661	0,335	100 %	100 %
实施例1	446,9	$\text{Sr}(\text{Sr}_{0,8}\text{Ca}_{0,2})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6\text{:Eu}$ (2%)	21,5 %	0,659	0,335	113 %	145 %

图40a

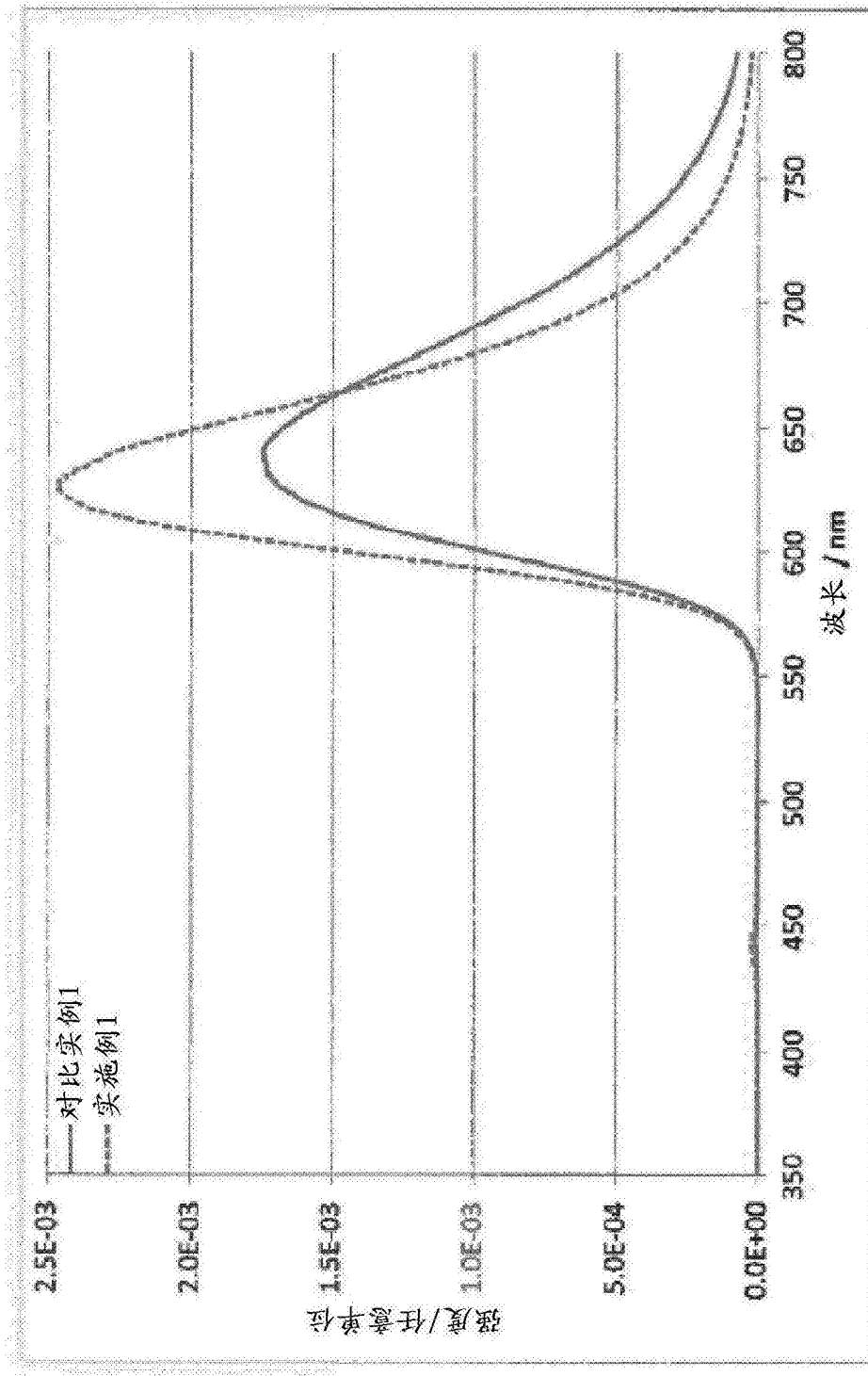


图40b

	λ_{dom} (蓝色 LED)	发光材料	发光材料 浓度	x	y	Φ_{el} (密封 IV) Φ_{el} (未密封)	Φ_{yl} (密封 IV) Φ_{el} (未密封)
对比实例2	447,5	$\text{CaAlSi}(\text{N}, \text{O})_3 \cdot \text{Eu}$ (0,4%)	30 %	0,668	0,320	100 %	100 %
实施例2	446,9	$\text{Sr}(\text{Sr}_{0,8}\text{Ca}_{0,2})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6 \cdot \text{Eu}$ (5%)	17 %	0,670	0,317	133 %	160 %

图41a

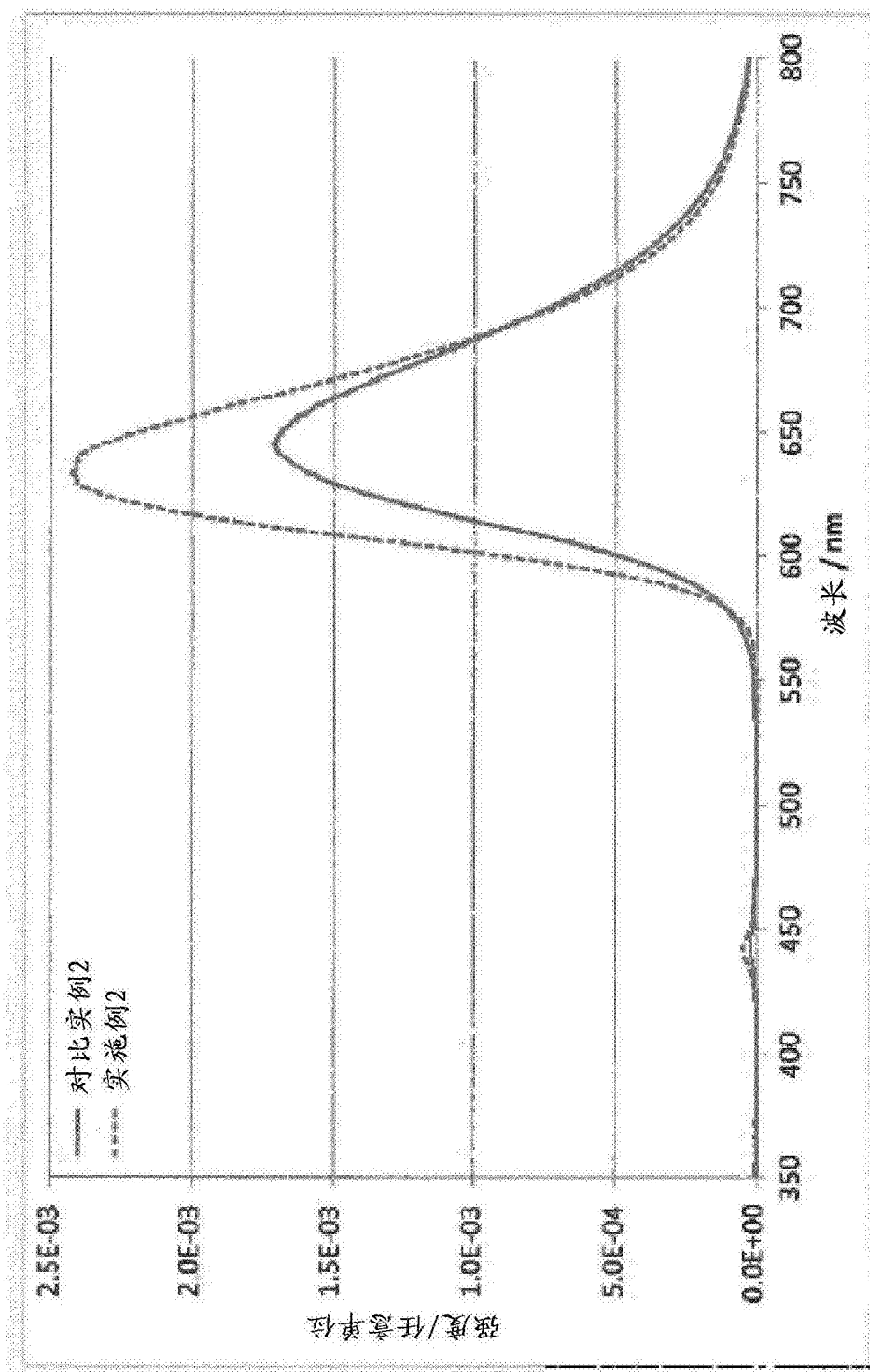


图41b

	λ_{dom} (蓝色LED)	第一发光材料	第二发光材料	两种发光材料的比例	发光材料浓度	x	y	Φ_{el} (封装) / Φ_{el} (未封装)	Φ_{el} (封装) / Φ_{el} (未封装)
对比实例3	447,6	$(\text{Ca}_{0,1}\text{Sr}_{0,4}\text{Ba}_{0,5})_2\text{Si}_5\text{N}_8\cdot\text{Eu}$ (6%)			20 %	0,661	0,335	100 %	100 %
实施例3	447,0	$\text{CaAlSi}(\text{N},\text{O})_3\cdot\text{Eu}$ (0,4%)	$\text{Sr}(\text{Sr}_{0,8}\text{Ca}_{0,2})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6\cdot\text{Eu}$ (2%)	0,5/1	21,5 %	0,661	0,330	104 %	118 %

图42a

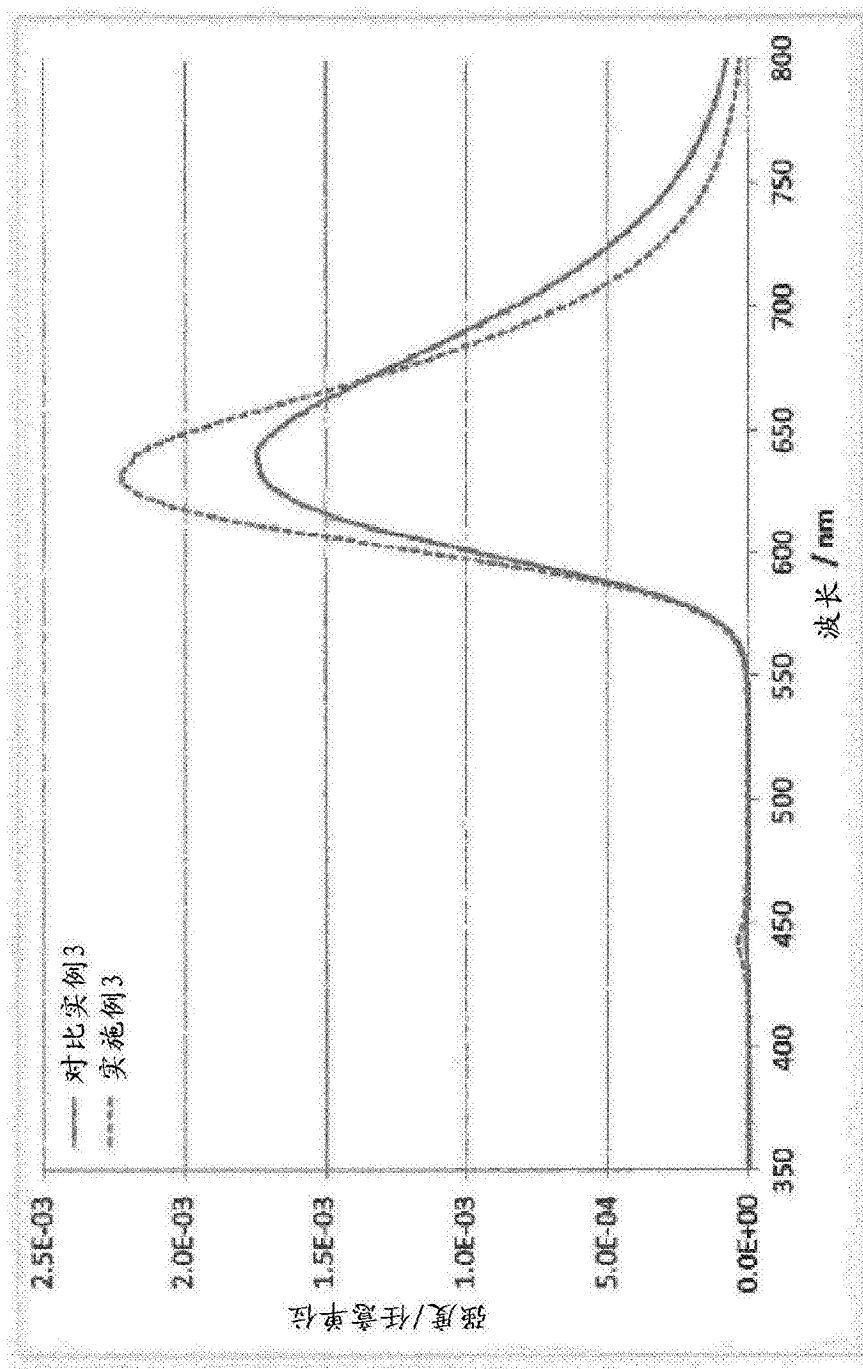


图42b

	λ_{dcm} (蓝色 LED)	第一发光材料	第二发光材料	两种发光 材料的比例	发光材料 浓度	x	y	Φ_{el} (密封) y Φ_{el} (木 密封)	Φ_{el} (密封) Φ_{el} (木 密封)
对比实例4	447,1	$\text{CaAlSi}(\text{N},\text{O})_3:\text{Eu}$ (0,4%)	$(\text{Ca}_{0,1}\text{Sr}_{0,4}\text{Ba}_{0,5})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ (4%)	1,7/1	21,5 %	0,661	0,329	100 %	100 %
实施例4	447,0	$\text{CaAlSi}(\text{N},\text{O})_3:\text{Eu}$ (0,4%)	$\text{Sr}(\text{Sr}_{0,8}\text{Ca}_{0,2})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ (2%)	0,5/1	21,5 %	0,661	0,330	107 %	129 %

图43a

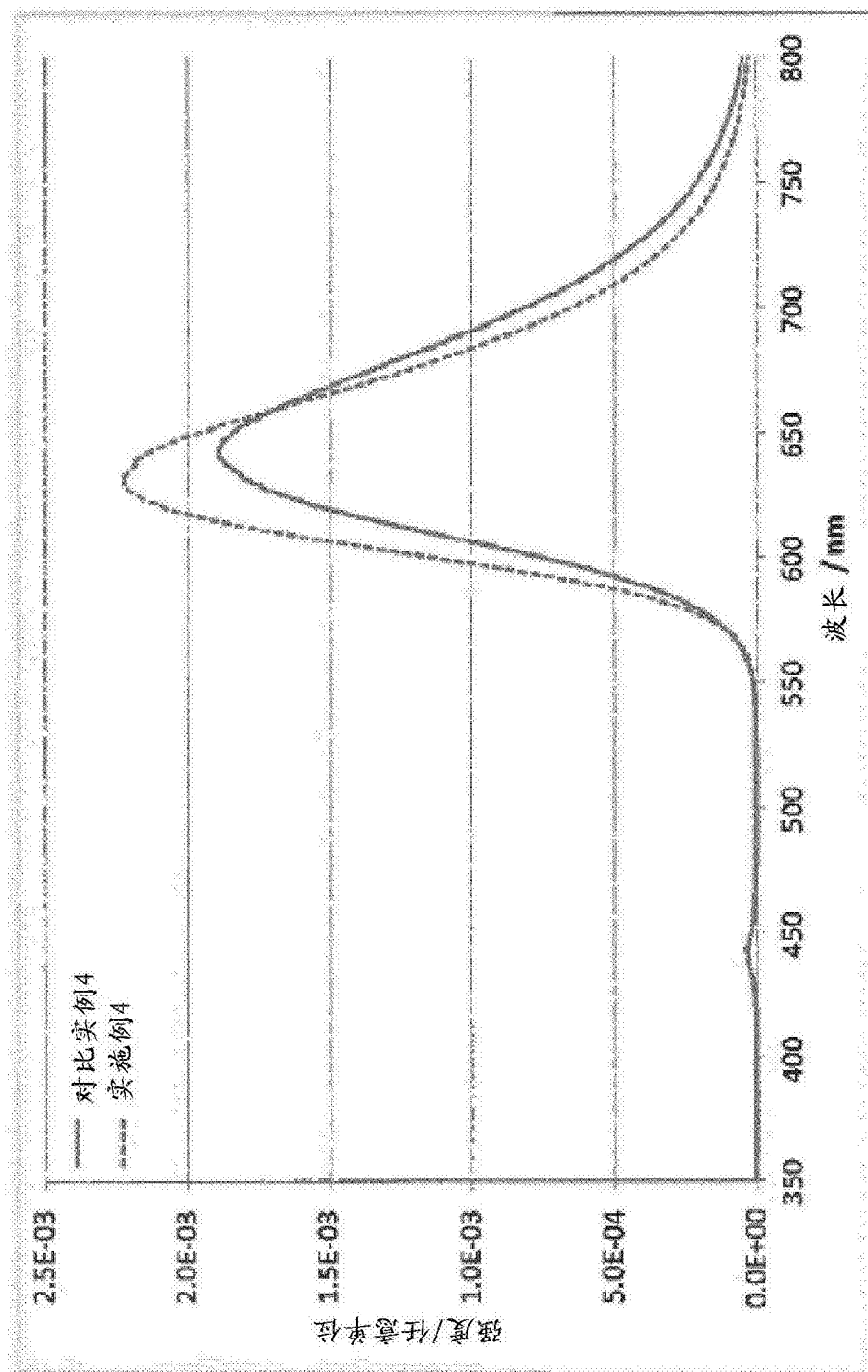


图43b

	λ_{dom} (蓝色LED)	第一发光材料	第二发光材料	两种发光材料的比例	发光材料浓度	x	y	Φ_{el} (密封面) Φ_{el} (未密封)	Φ_{el} (密封面) Φ_{el} (未密封)
对比实例5	444,7	$(Y_{0.957}Ce_{0.043})_3Al_5O_{12}$	$(Ca_{0.1}Sr_{0.4}Ba_{0.5})_2Si_3N_8:Eu$ (4%)	5,9/1	41 %	0,561	0,430	100 %	100 %
实施例5	444,4	$(Y_{0.957}Ce_{0.043})_3Al_5O_{12}$	$Sr(Sr_{0.8}Ca_{0.2})Si_2Al_2N_6:Eu$ (2%)	12,1/1	41 %	0,561	0,430	107 %	109 %
实施例6	444,4	$(Y_{0.957}Ce_{0.043})_3Al_5O_{12}$	$Sr(Sr_{0.86}Ca_{0.14})Si_2Al_2N_6:Eu$ (0,8%)	5/1	39 %	0,561	0,428	107 %	117 %

图44a

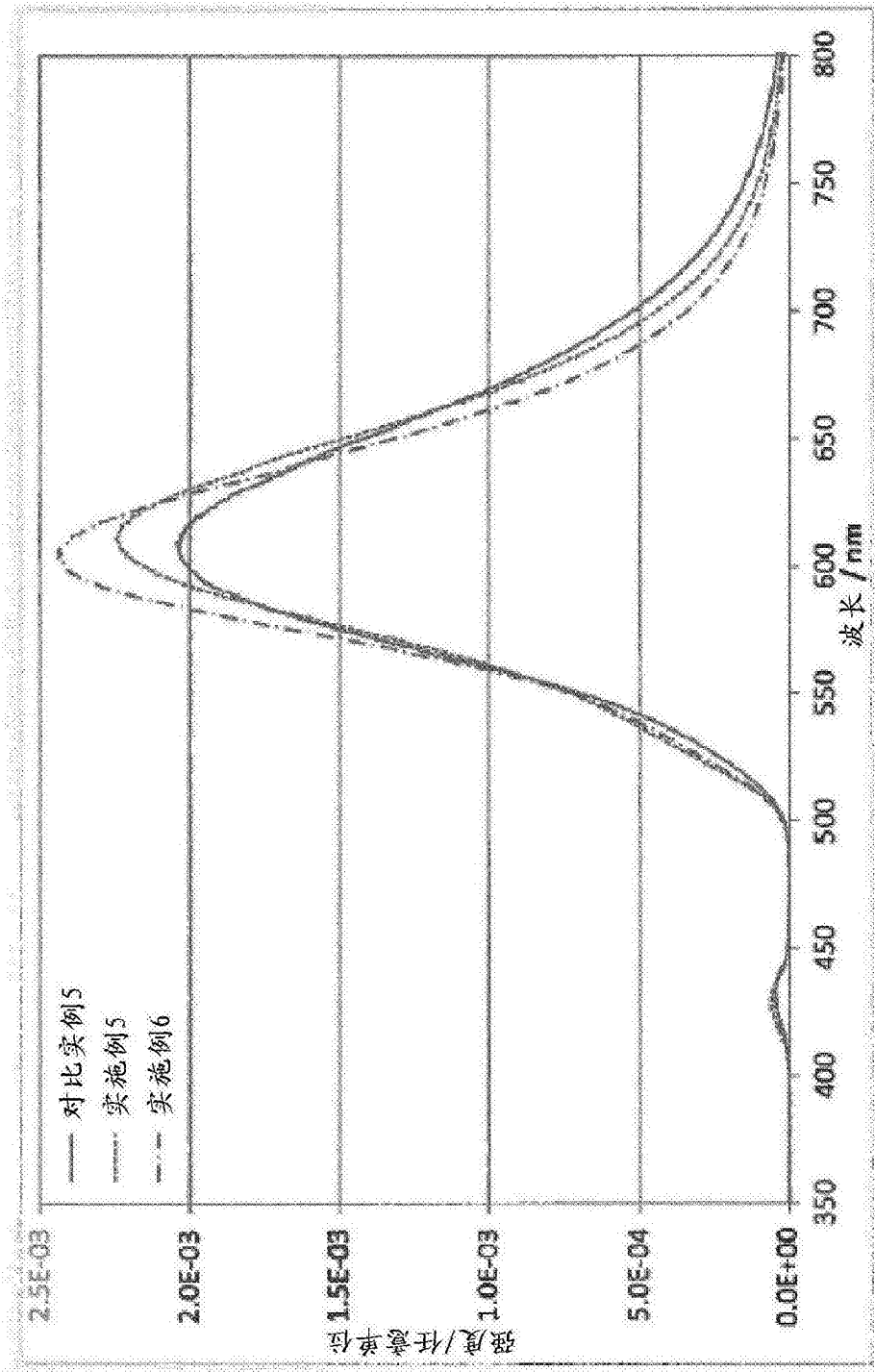


图44b

实例	λ_{dom} (蓝色LED)	红色发光材料的组成	发光材料浓度 (重量%)	λ_{dom}	CIE-x	CIE-y
实施例1	446,9	$\text{Sr}(\text{Sr}_{0,88}\text{Ca}_{0,14})\text{Si}_2$ Al_2N_6 : Eu (10% Eu)	15,5%	621,2 nm	0,682	0,307
实施例2	446,9	$\text{Sr}(\text{Sr}_{0,88}\text{Ca}_{0,14})\text{Si}_2$ Al_2N_6 : Eu (10% Eu)	17,0%	621,2 nm	0,690	0,306
实施例3	446,9	$\text{Sr}(\text{Sr}_{0,88}\text{Ca}_{0,14})\text{Si}_2$ Al_2N_6 : Eu (20% Eu)	19,3%	632,3 nm	0,698	0,291

图45a

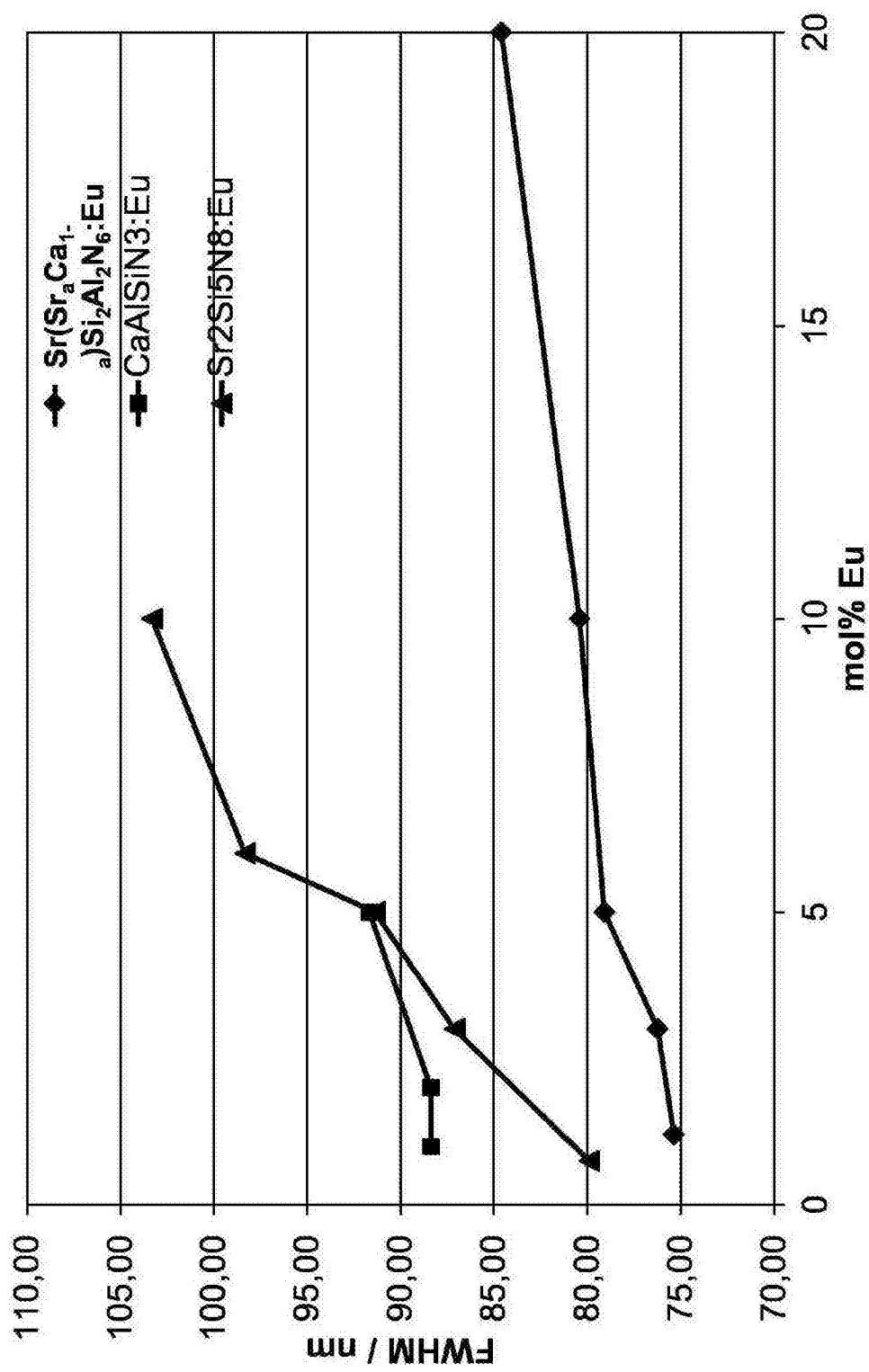


图45b

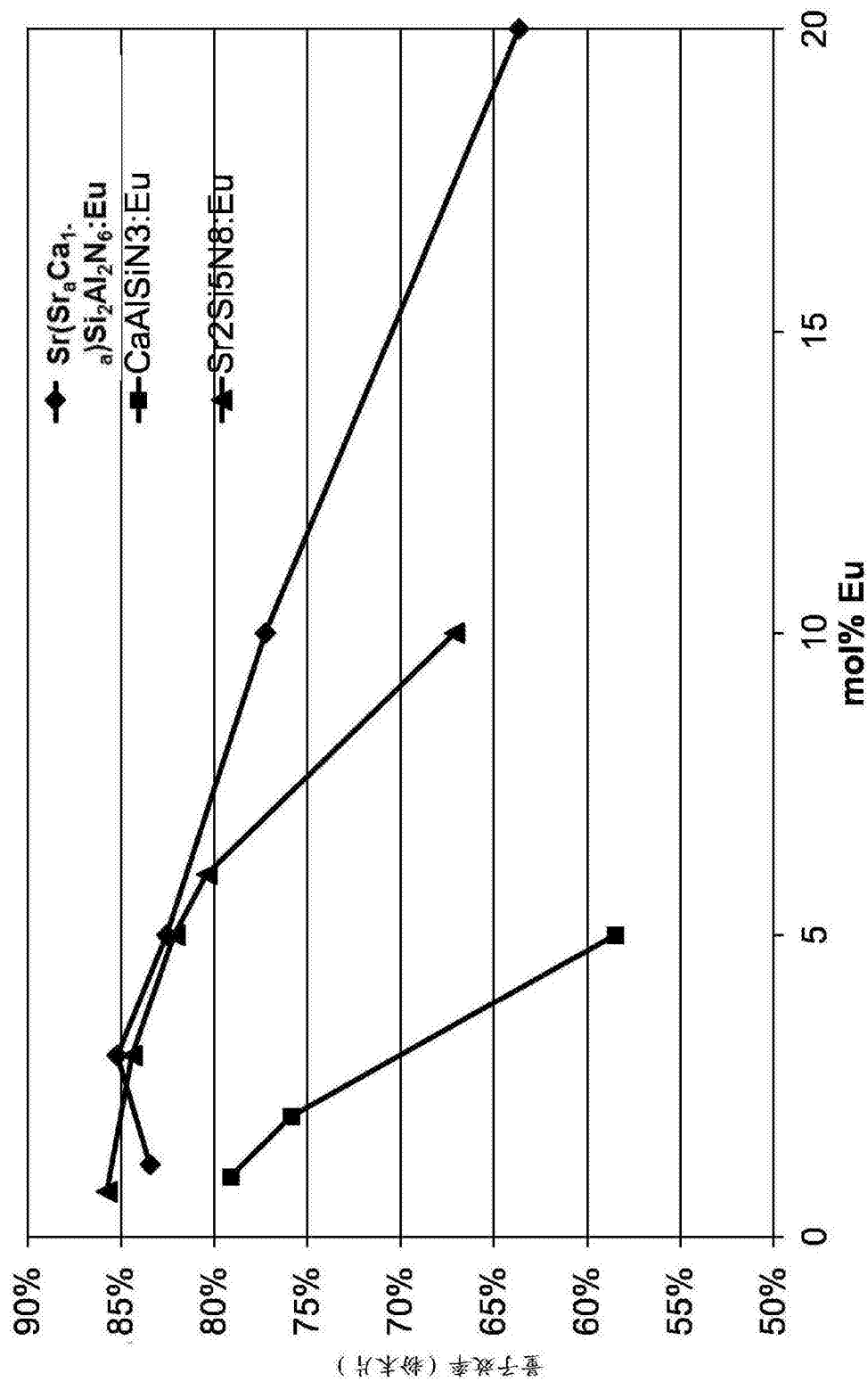


图45c

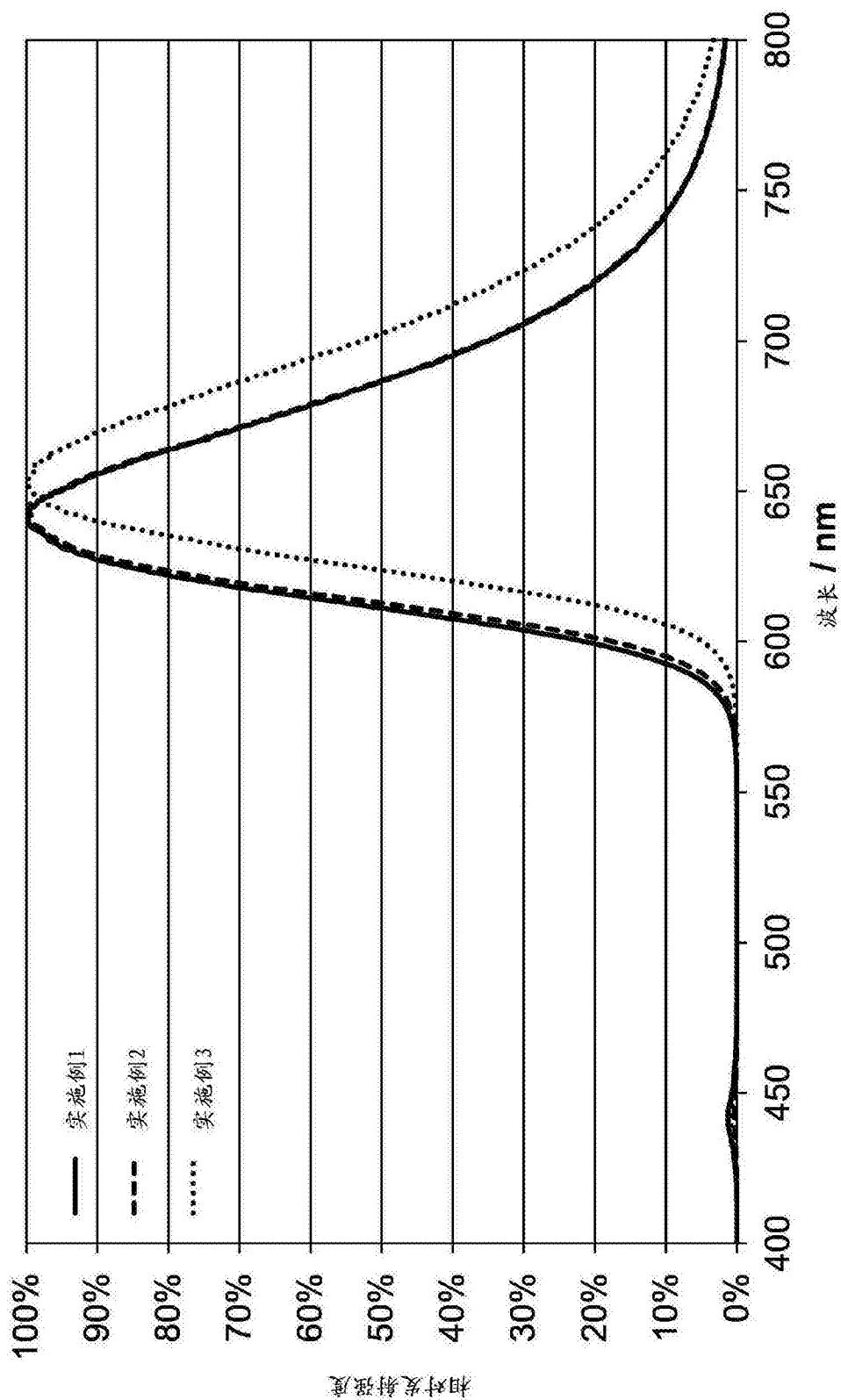


图45d

实例	λ_{dom} (蓝色LED) 在350nmA下	黄发光材料的组成	红色发光材料的组成	发光材料的总浓度 (重量%)	黄色/红色的比例
对比实例1	444,5	$(\text{Lu}_{0.8}\text{Y}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (4,5% Ce)	$(\text{Ca}_{0.025}\text{Sr}_{0.475}\text{Ba}_{0.5})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ (2,5% Eu)	19,9%	7,0
对比实例2	444,6	$(\text{Lu}_{0.85}\text{Y}_{0.15})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (3% Ce)	$(\text{Sr}_{0.9}\text{Ba}_{0.1})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ (1% Eu)	17,7%	3,0
实施例1	444,6	$(\text{Lu}_{0.85}\text{Y}_{0.15})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (3% Ce)	$\text{Sr}(\text{Sr}_{0.86}\text{Ca}_{0.14})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ (0,4% Eu)	17,7%	3,0
实施例2	444,4	$(\text{Lu}_{0.85}\text{Y}_{0.15})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (3% Ce)	$\text{Sr}(\text{Sr}_{0.86}\text{Ca}_{0.14})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ (1,2% Eu)	17,7%	8,1
实施例3	444,5	$\text{Y}_3(\text{Al}_{0.70}\text{Ga}_{0.30})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (3% Ce)	$\text{Sr}(\text{Sr}_{0.86}\text{Ca}_{0.14})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ (1,2% Eu)	9,8%	4,0
实施例4	444,5	$\text{Y}_{0.8}(\text{Al}_{0.75}\text{Ga}_{0.25})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (3% Ce)	$\text{Sr}(\text{Sr}_{0.86}\text{Ca}_{0.14})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ (1,2% Eu)	9,8%	4,2

图46a

实例	CIE-x	CIE-y	CRI	相对 Φ_v (银亮的 密封胶)/ Φ_{re} (银亮的密封胶)	相对 Φ_v (银亮的 密封胶)/ Φ_{re} (银亮的密封胶) (色点校正)
对比实例1	0,435	0,403	69	100%	100%
对比实例2	0,433	0,405	69	104,1%	103,4%
实施例1	0,435	0,401	70	103%	103,4%
实施例2	0,434	0,402	76	100,6%	100,7%
实施例3	0,435	0,402	75	102,1%	102,4%
实施例4	0,434	0,403	74	101,2%	101,1%

图46b

实例	CIE-x	CIE-y	CRI	相对D _v (填充的蒙封料)/D _c (透光的蒙封料)	相对D _v (填充的蒙封料)/D _c (透光的蒙封料) (色点校正)
对比实例1	0.430	0.401	69	100%	100%
对比实例2	0.429	0.402	69	104.4%	104.6%
实施例1	0.433	0.399	71	104.1%	105.4%
实施例2	0.430	0.400	75	101.6%	101.9%
实施例3	0.432	0.400	75	104.4%	105.4%
实施例4	0.431	0.401	74	102.7%	103.5%

图46c

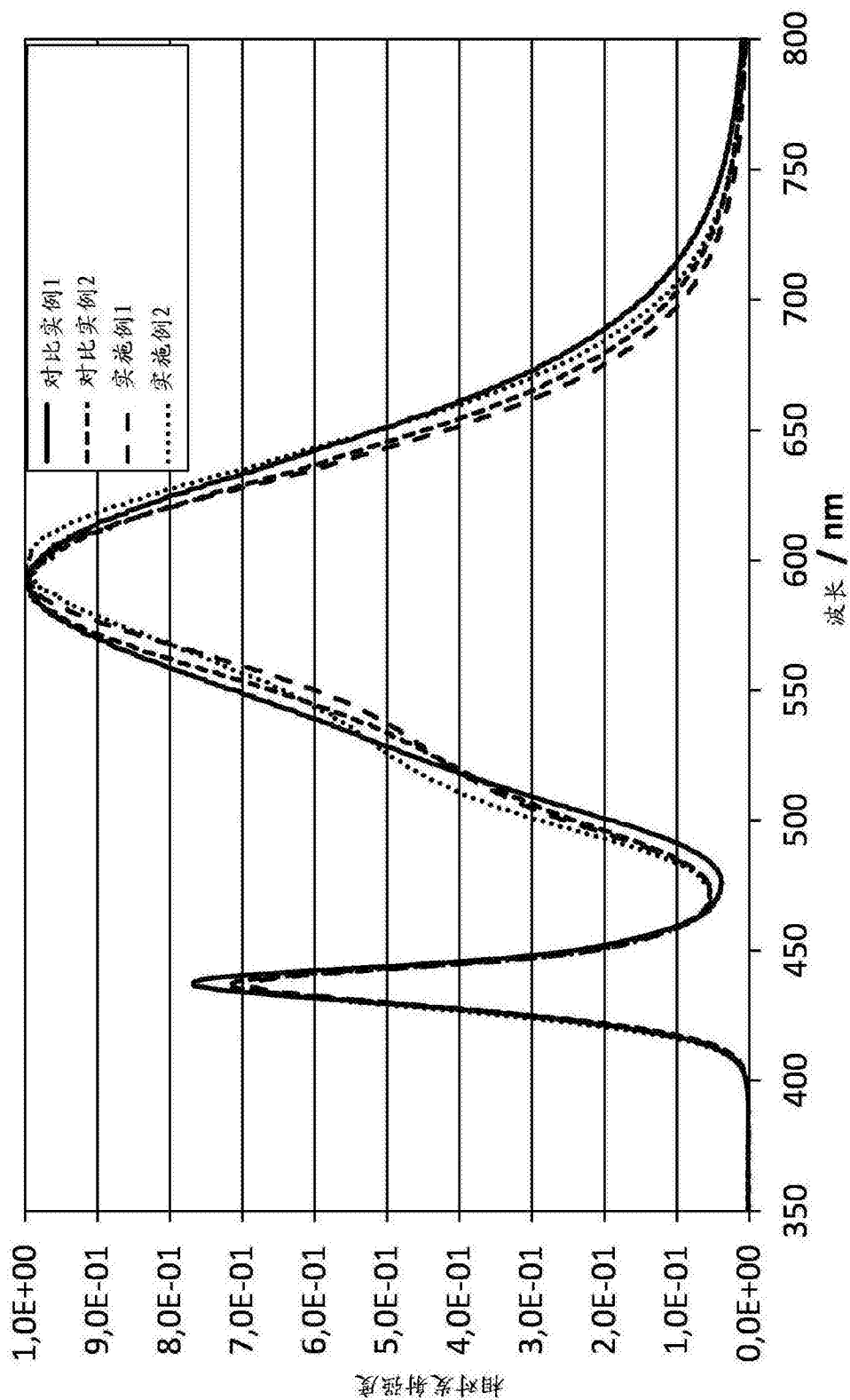


图46d

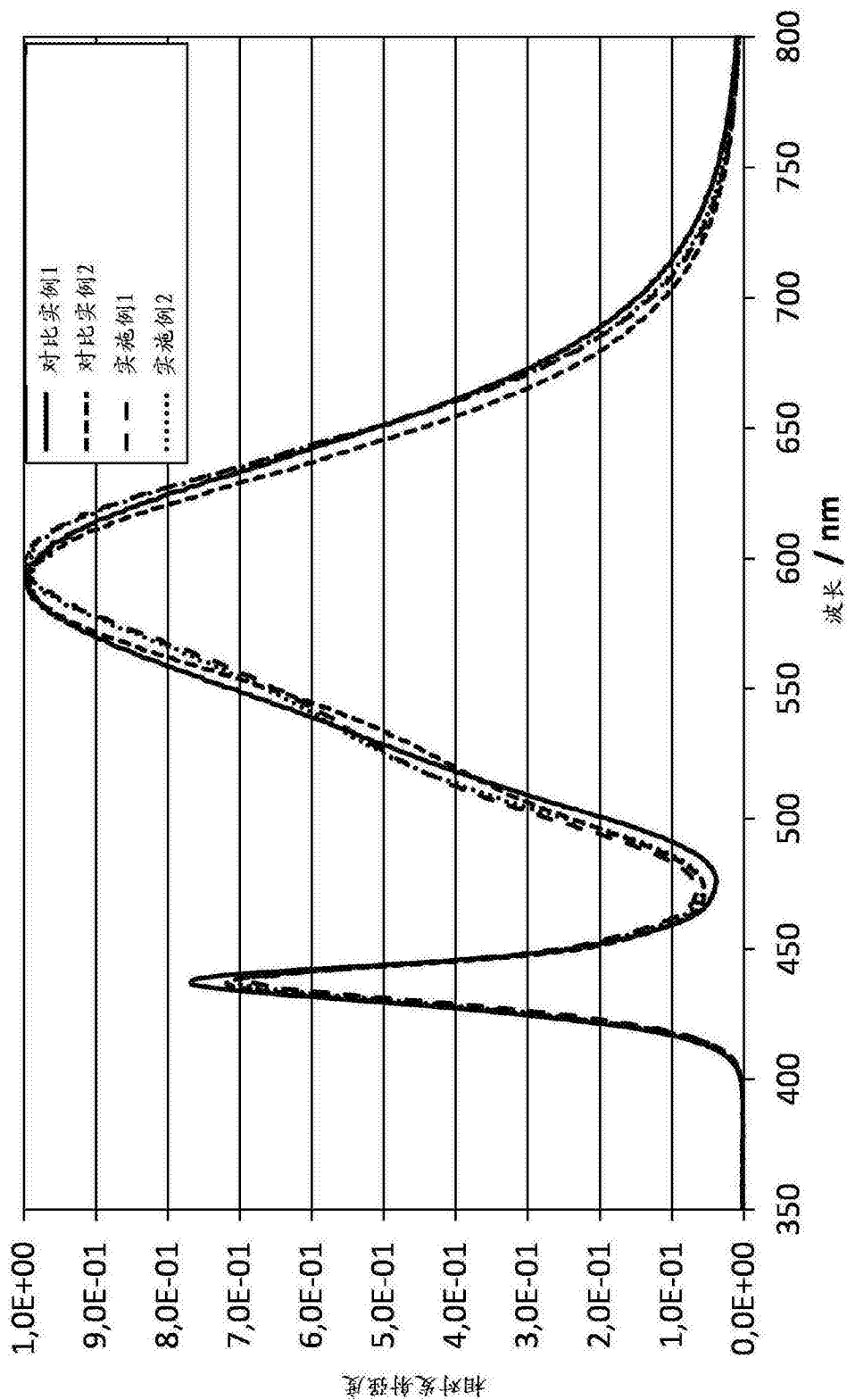


图46e

实例	CIE-x	CIE-y	CRI	相对 $\Phi_v/$ (填充的 囊封料) Φ_c (透亮的囊封料)	相对视觉 效果 (Vs)
对比实例1	0,379	0,377	71	100%	100%
实施例1	0,380	0,378	70	100,7%	101,3%

图47a

实例	T (°C)	λ_{dom} LED	CIE-x	CIE-y	CRI	相对 Φ_v /(填充的 密封胶) Φ_C (透亮的密封胶)	相对视觉 效果 (Vs)
对比实例1	25	444,8	0,372	0,368	71	100%	100%
	85	447,8	0,369	0,370	72	101,6%	100,9%
实施例1	25	445,0	0,373	0,370	71	101,3%	101,5%
	85	448,0	0,368	0,371	71	101,3%	101,6%

图47b

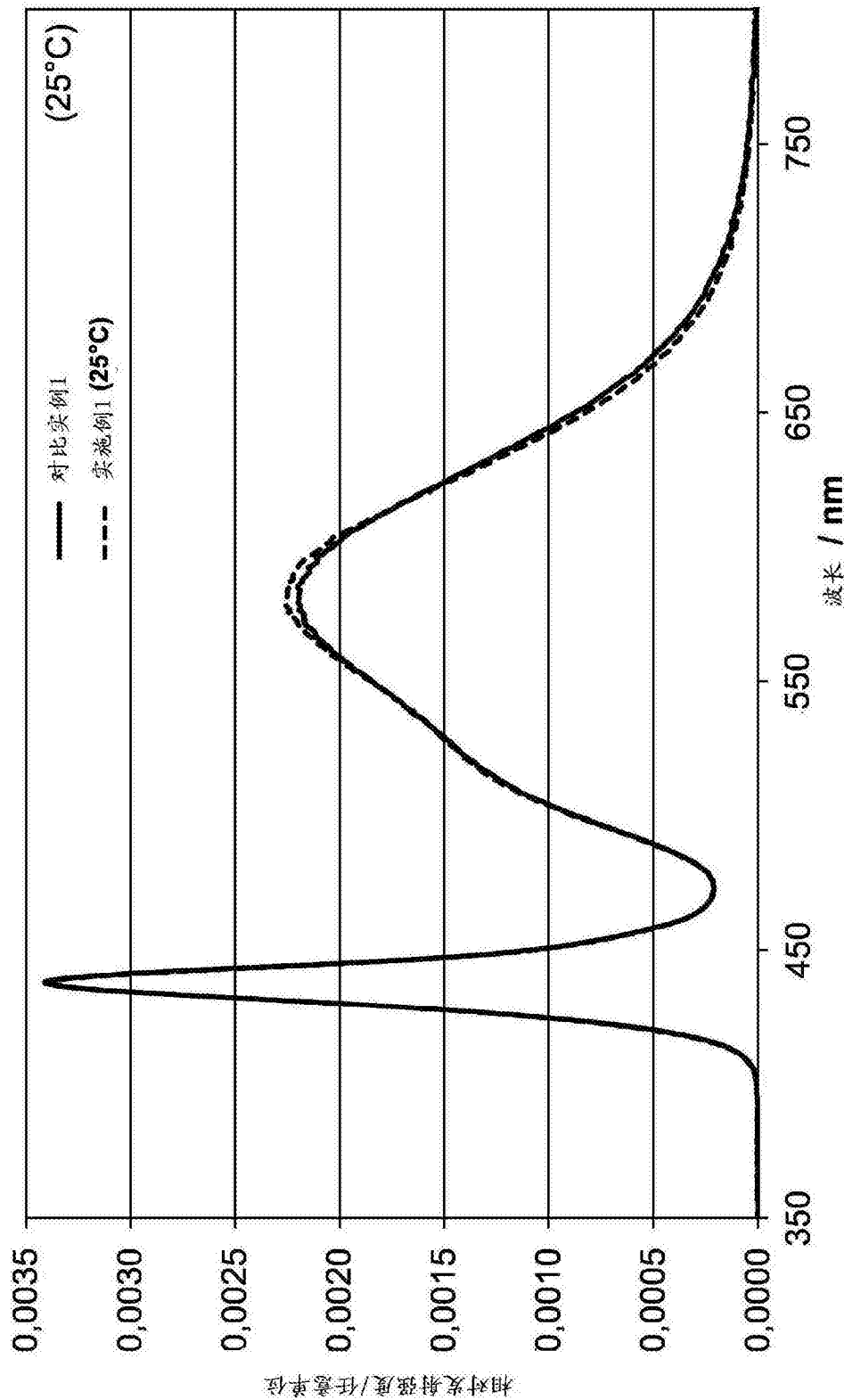


图47c

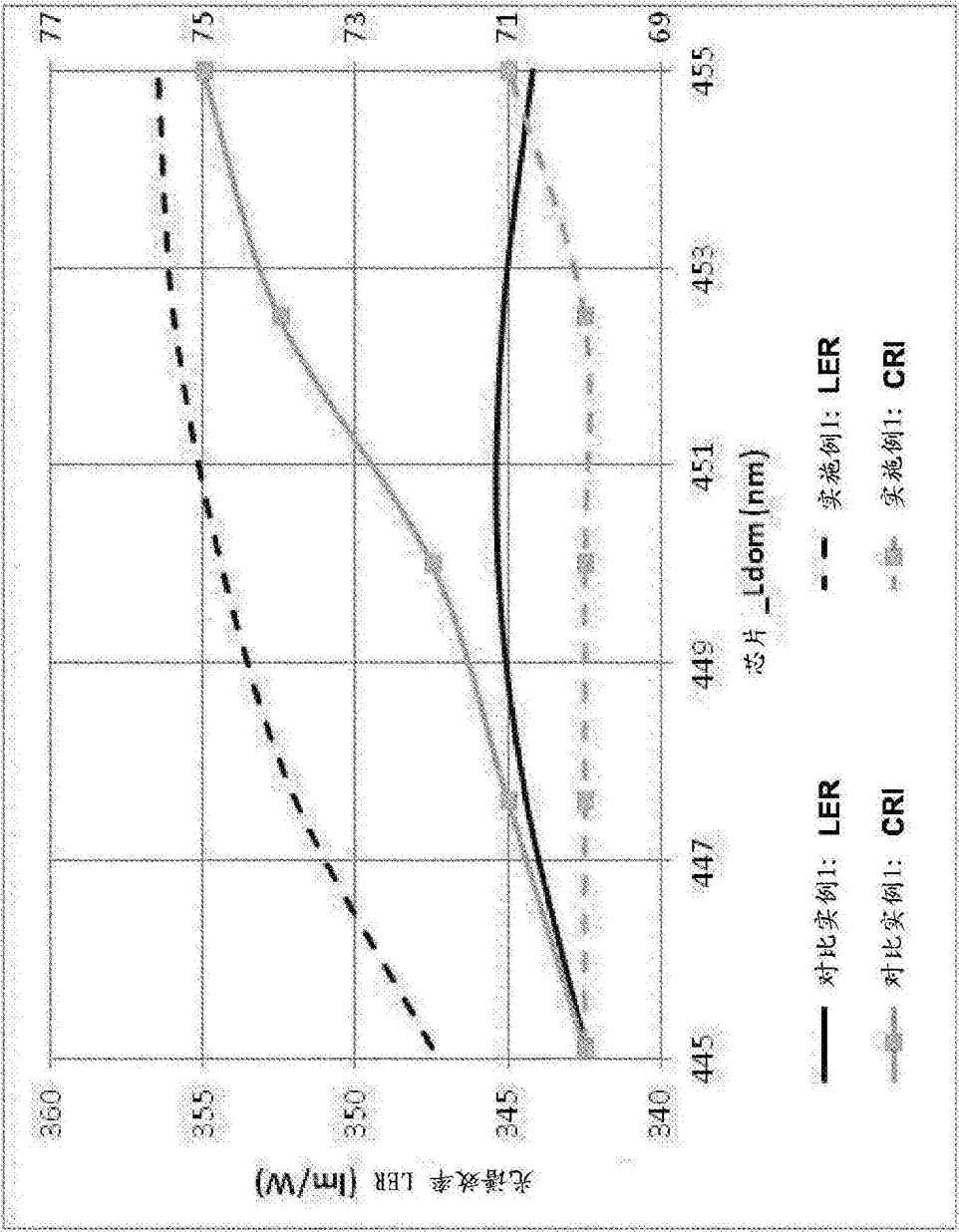


图47d

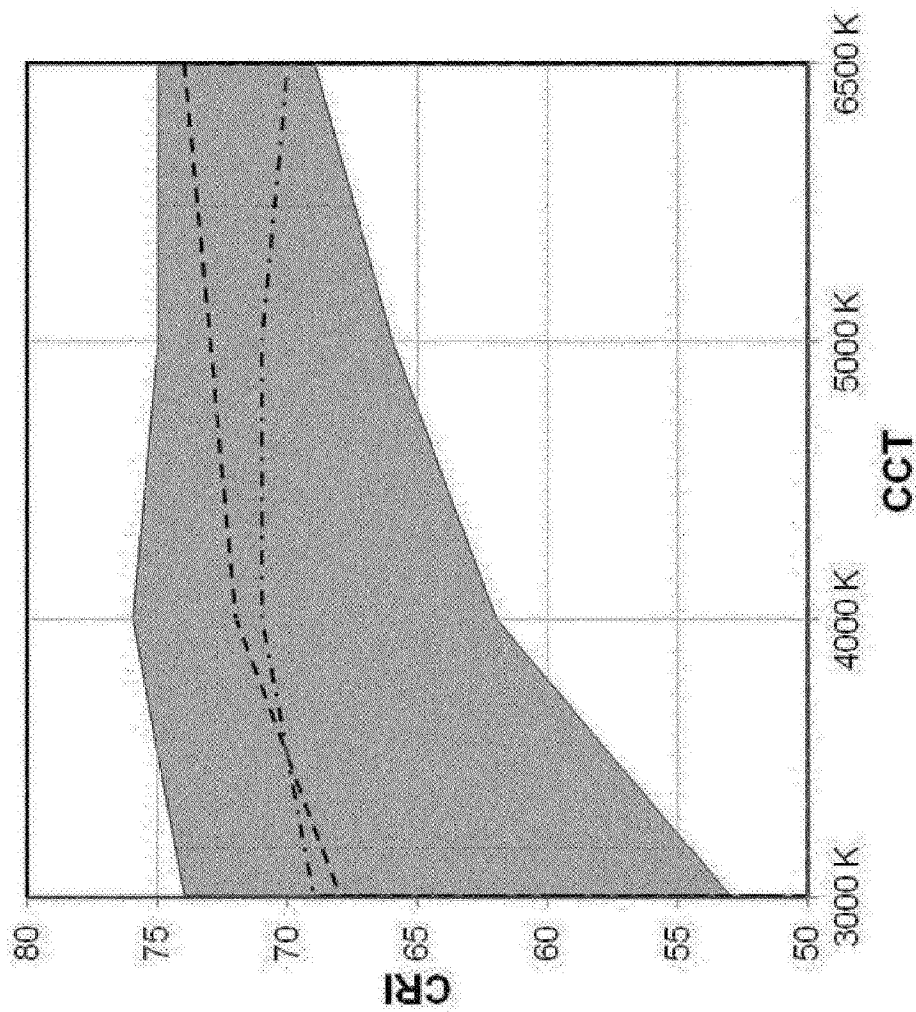


图47e

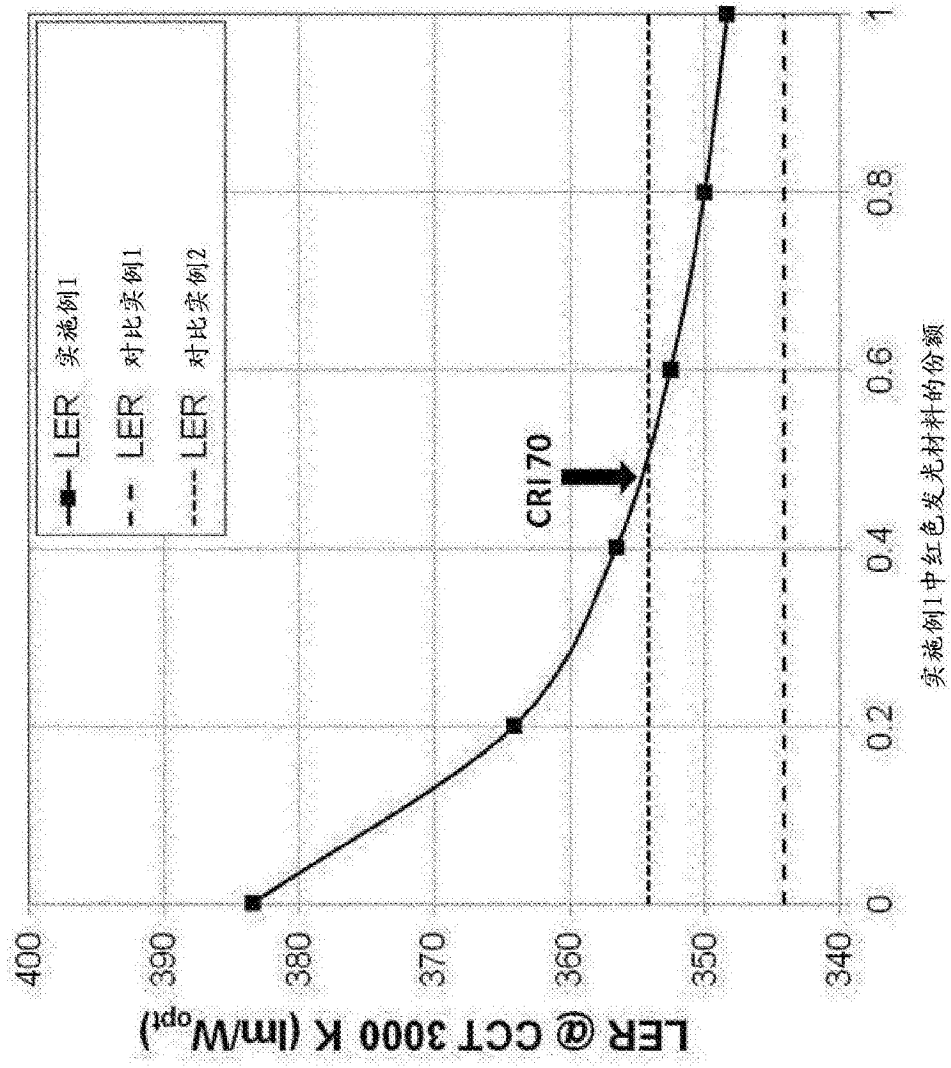


图47f

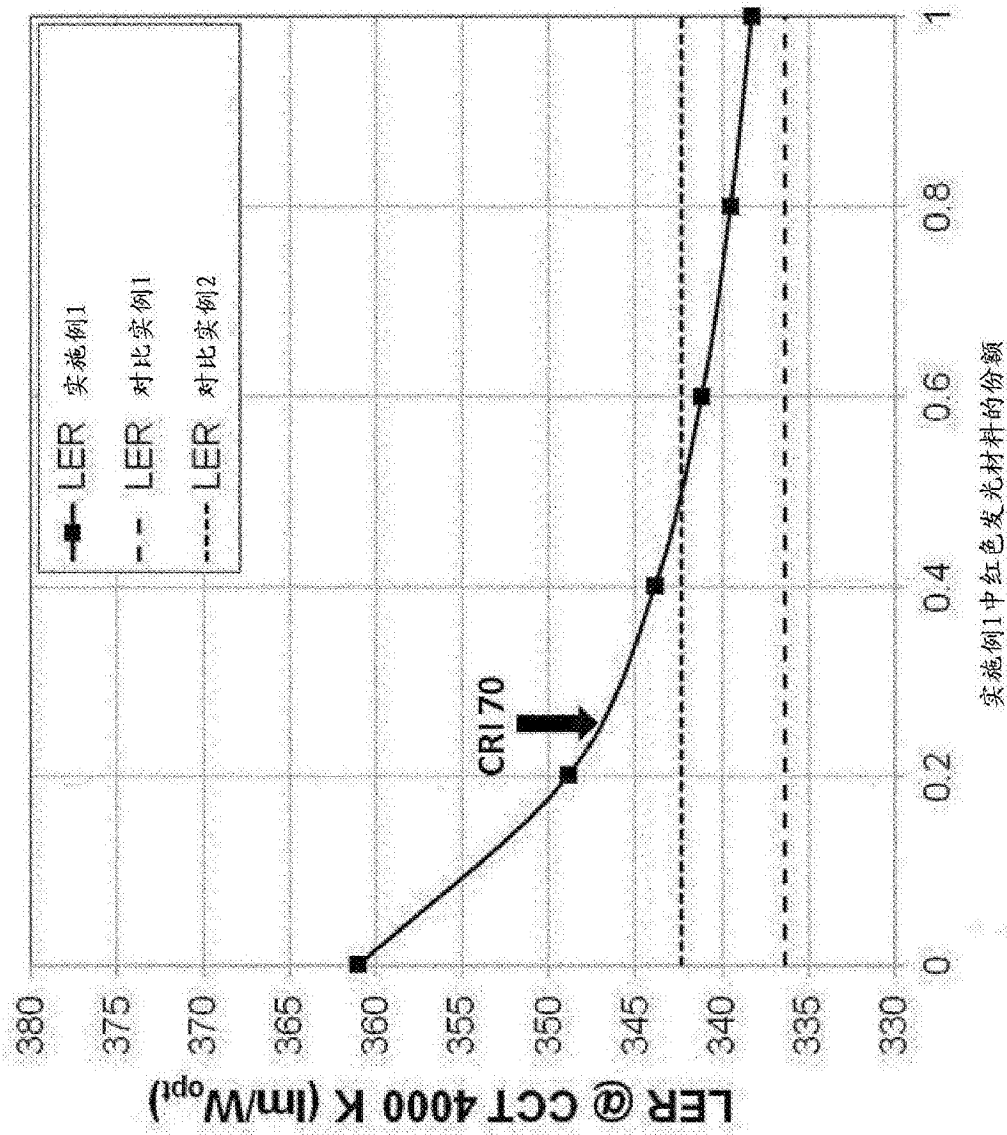


图47g

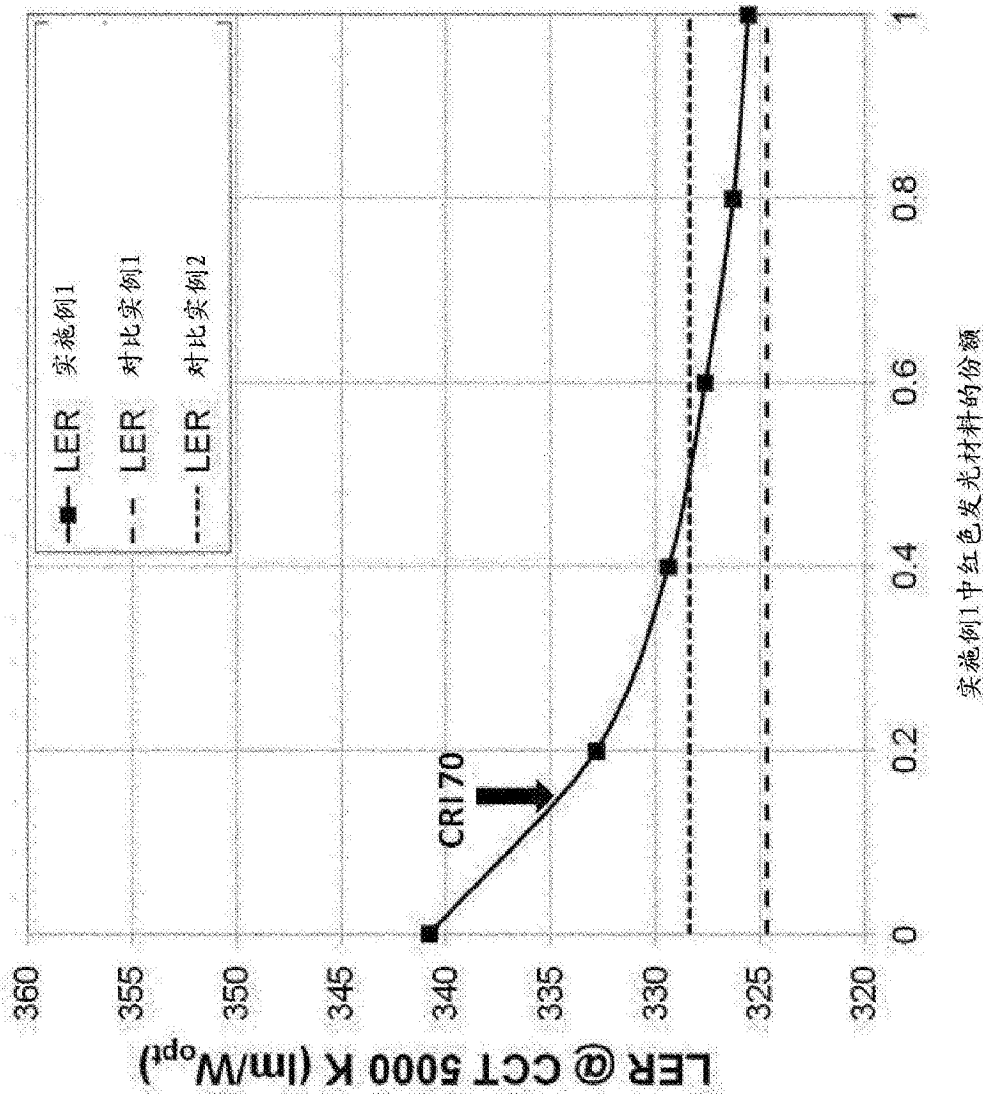


图47h

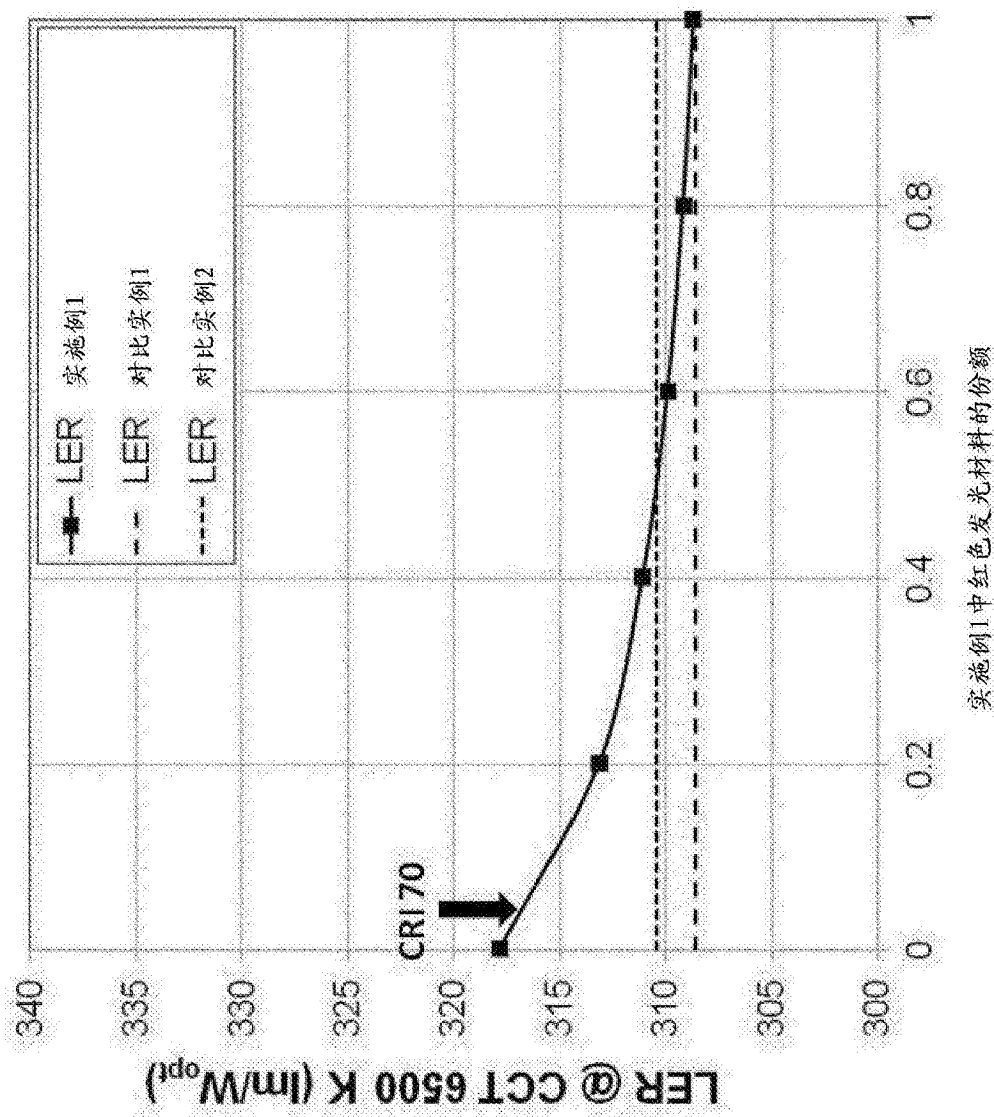


图47i

发光材料	标称组分	CIE x	CIE y	主波长 / nm	FWHM / nm	LER / lm/W	相对光谱效率	相对外量子效应
对比实例1	CaAlSiN3:Eu	0.656	0.341	607.9	89	132	100%	100%
实施例 1	Sr(Sr0.8Ca0.2)Si2Al2N6:Eu (3.7%)	0.659	0.340	608.2	78	172	130%	125%
实施例 2	Sr(Sr0.86Ca0.14)Si2Al2N6:Eu (10%)	0.675	0.324	613.4	80	127	96%	120%
实施例 3	Sr(Sr0.86Ca0.14)Si2Al2N6:Eu (20%)	0.687	0.311	618.8	85	88	66%	99%

图48a

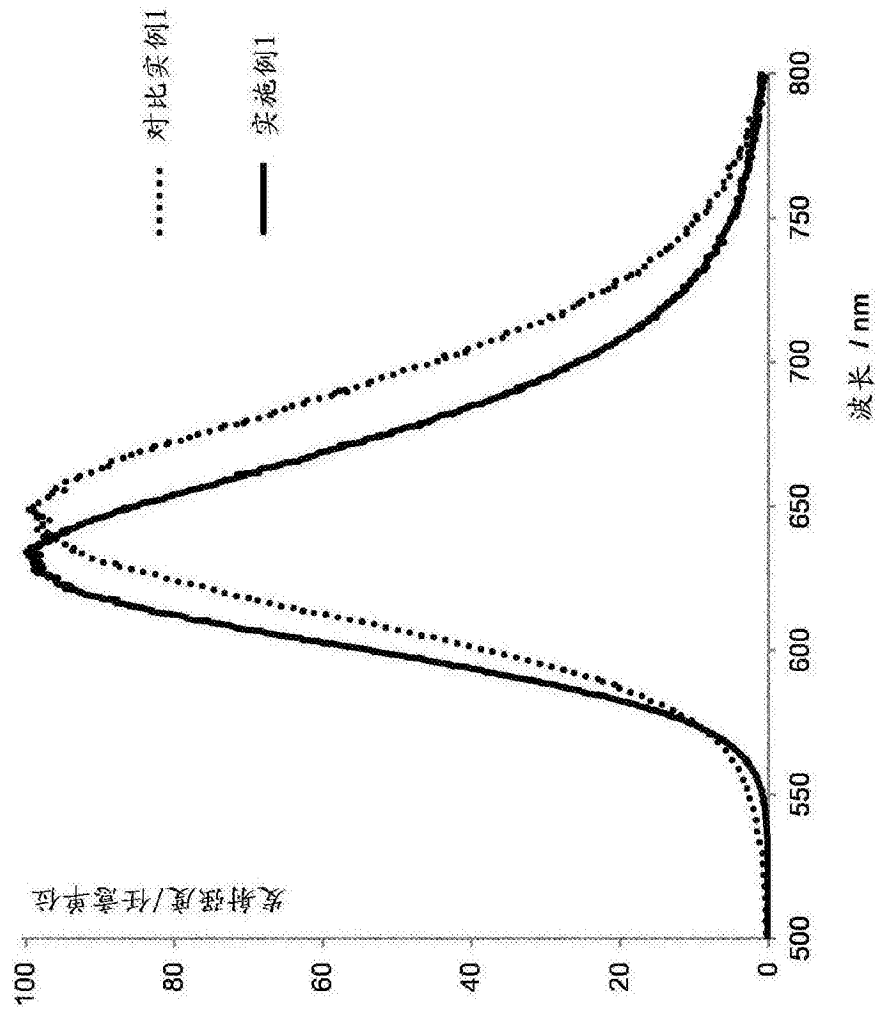


图48b

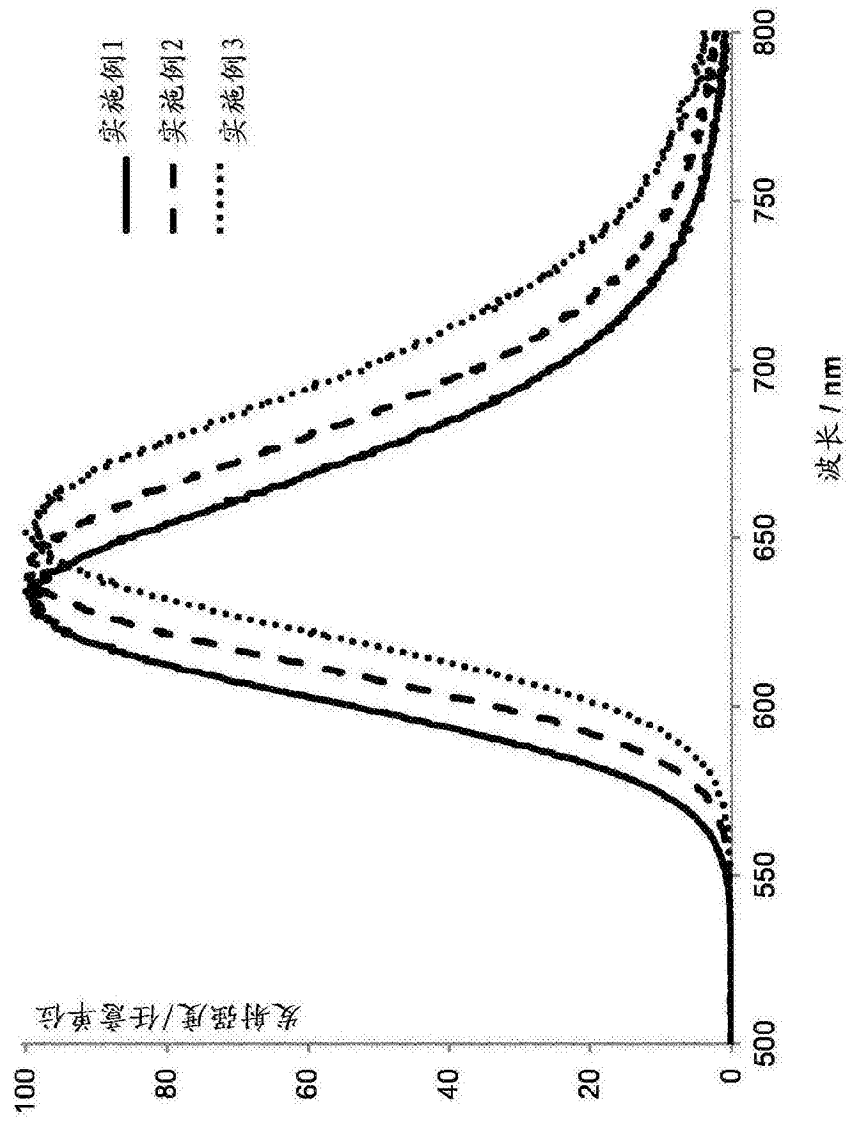


图48c

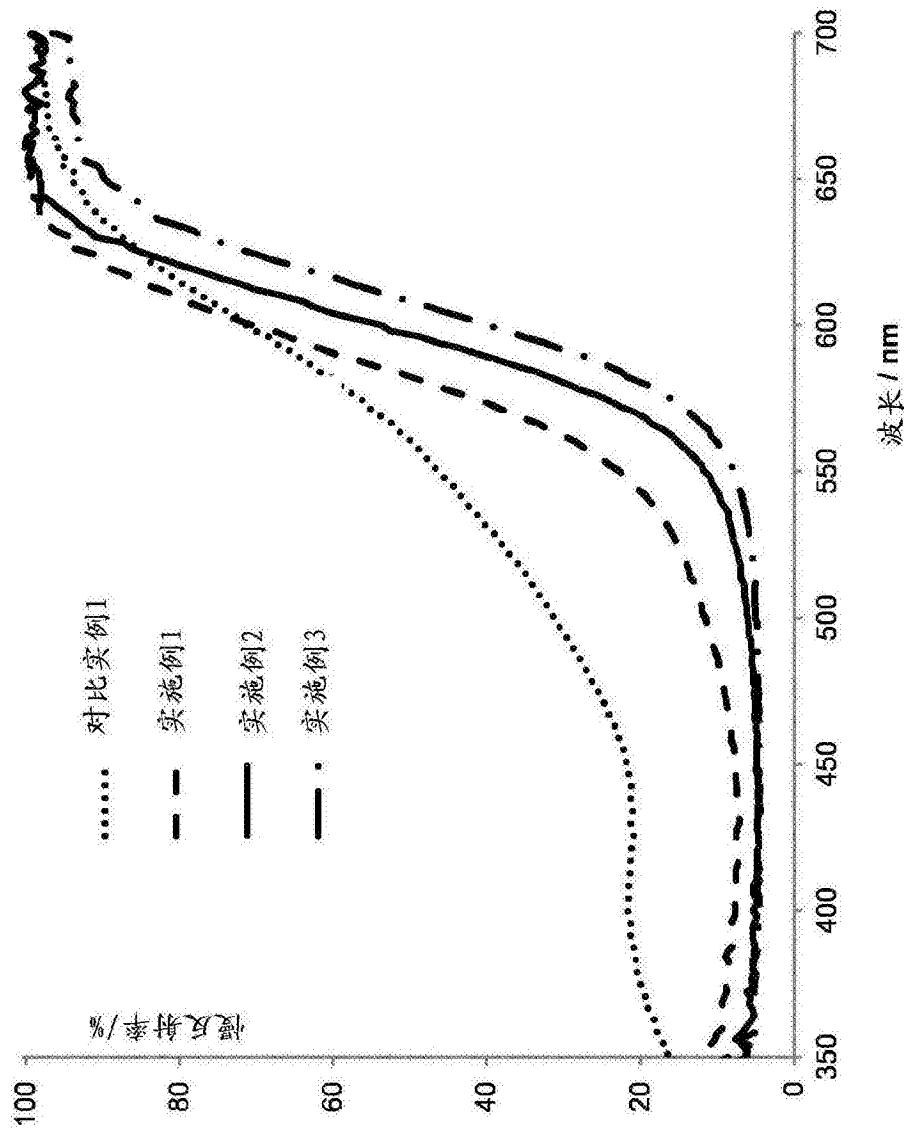


图48d

解	对比实例 LED1	实施例 LED1
LED主波长 / nm	452,3	452,3
绿色发光材料	LuAG:Ce	LuAG:Ce
红色发光材料	CaAlSiN3:Eu	Sr(Sr0.8Ca0.2)Si2Al2N6:Eu (3.7%)
总发光材料浓度	11,8%	13,0%
绿色/红色比	6,3:1	31:1
CIE x/y (未过滤的)	0,286 / 0,273	0,286 / 0,272
CIE u/v (未过滤的)	0,200 / 0,431	0,201 / 0,430
CIE x/y (红色通道, 已过滤的)	0,653 / 0,330	0,650 / 0,333
CIE x/y (绿色通道, 已过滤的)	0,292 / 0,590	0,295 / 0,587
CIE x/y (蓝色通道, 已过滤的)	0,149 / 0,063	0,149 / 0,062
CIE u/v (红色通道, 已过滤的)	0,463 / 0,525	0,456 / 0,526
CIE u/v (绿色通道, 已过滤的)	0,123 / 0,559	0,125 / 0,559
CIE u/v (蓝色通道, 已过滤的)	0,173 / 0,164	0,173 / 0,163
色域重叠比在x/y色彩空间中sRGB/rec. 709	98,2%	98,0%
色域重叠比在u' /v' 色彩空间中sRGB/rec. 709	98,7%	98,3%
相对转换效率	100%	105%
相对光谱效率	100%	104%

图48e

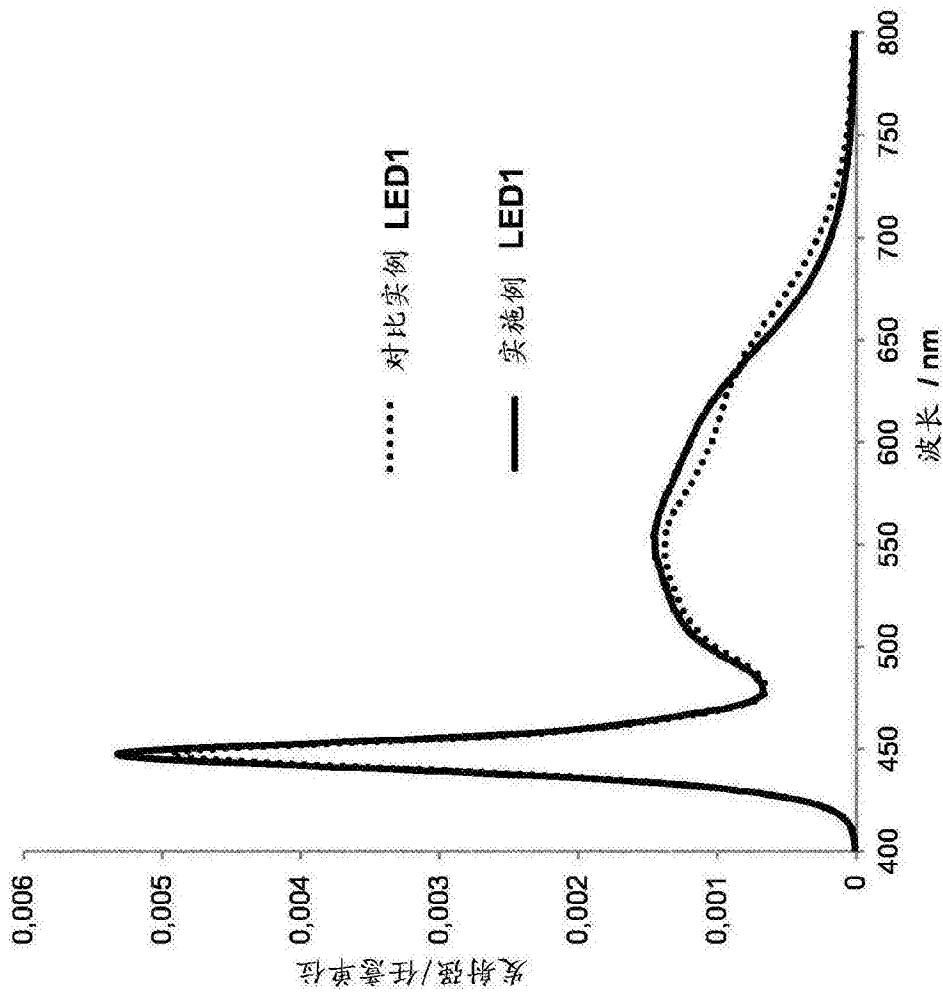


图48f

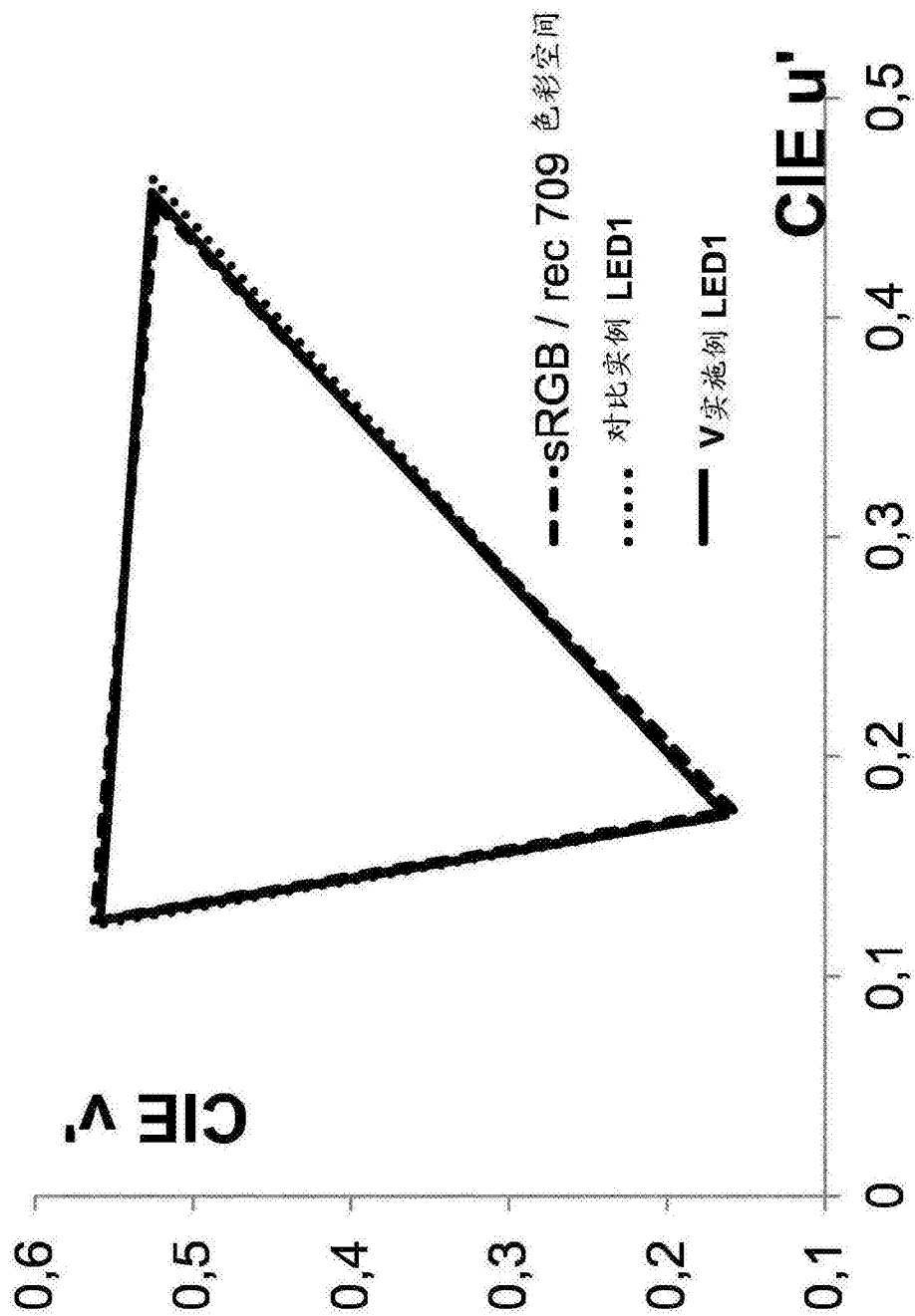


图48g

解	对比实例	LED2	实施例	LED2	实施例	LED3
LED主波长 / nm	450.6		446.9		450.7	
绿色发光材料	次氮基正硅酸盐:Eu		次氮基正硅酸盐:Eu		次氮基正硅酸盐:Eu	
红色发光材料	CaAlSiN ₃ :Eu		Sr(Sr0.86Ca0.14)Si ₂ Al ₂ N ₆ :Eu (10%)		Sr(Sr0.86Ca0.14)Si ₂ Al ₂ N ₆ :Eu (20%)	
总发光材料浓度	9.3%		8.8%		11.0%	
绿色/红色比	2.2:1		13.5:1		12.2:1	
CIE x/y (未过滤的)	0.274/0.247		0.273/0.249		0.274/0.249	
CIE u/v (未过滤的)	0.202/0.410		0.200/0.412		0.201/0.412	
CIE x/y (红色通道, 已过滤的)	0.663/0.319		0.657/0.319		0.666/0.316	
CIE x/y (绿色通道, 已过滤的)	0.271/0.604		0.271/0.613		0.265/0.604	
CIE x/y (蓝色通道, 已过滤的)	0.151/0.057		0.154/0.057		0.150/0.060	
CIE u/v (红色通道, 已过滤的)	0.483/0.522		0.477/0.521		0.488/0.521	
CIE u/v (绿色通道, 已过滤的)	0.112/0.560		0.111/0.562		0.109/0.559	
CIE u/v (蓝色通道, 已过滤的)	0.178/0.153		0.182/0.151		0.175/0.158	
色域重叠比在x/y色彩空间中sRGB/rec. 709	81.6%		81.7%		82.7%	
色域重叠比在u' /v' 色彩空间中sRGB/rec. 709	90.5%		89.4%		91.7%	

图48h

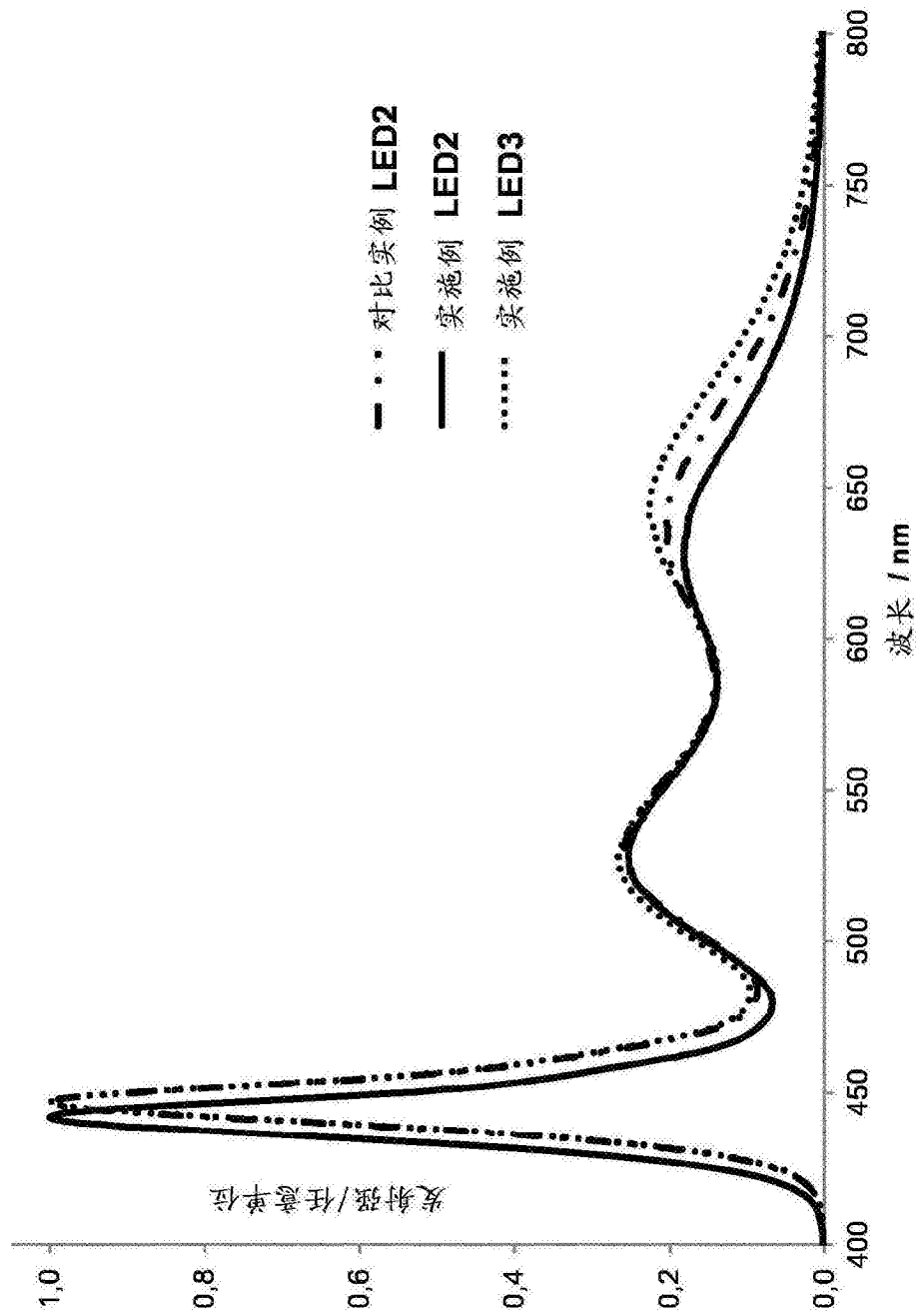


图48i

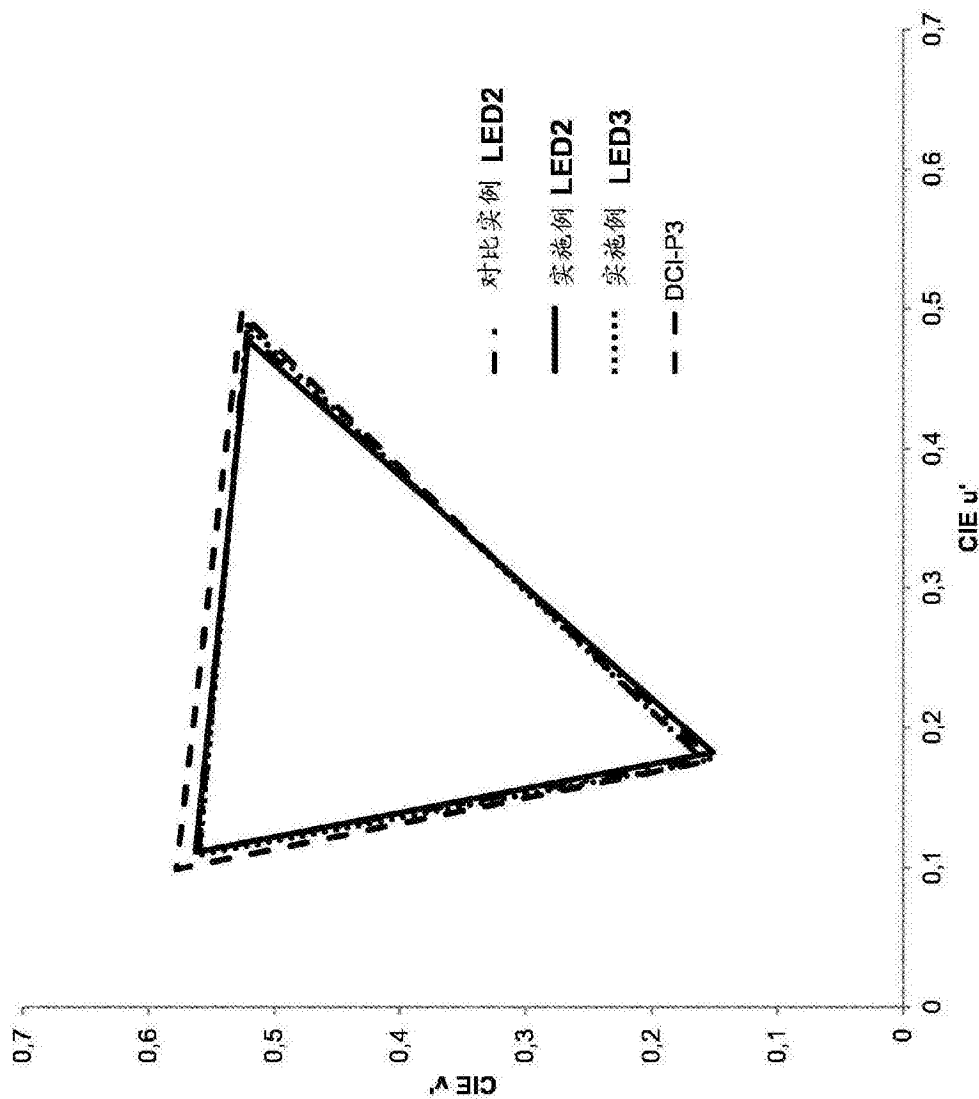


图48j

电流 /mA	CIE-x (对比实例1)	CIE-y (对比实例1)	CIE-x (实施例1)	CIE-y (实施例1)	$\Phi_v /$ (填充的密封料) Φ_c (透亮的密封料)	相对Vs (视觉效果)
40	0,346	0,350	0,346	0,348	101,2%	101,6%
100	0,346	0,351	0,346	0,349	101,3%	101,5%
200	0,346	0,351	0,346	0,350	101,3%	101,5%
350	0,345	0,352	0,346	0,350	101,4%	101,4%
500	0,344	0,352	0,345	0,350	101,6%	101,3%
700	0,343	0,352	0,345	0,350	101,9%	101,3%
1000	0,342	0,351	0,344	0,350	102,1%	101,2%

图49a

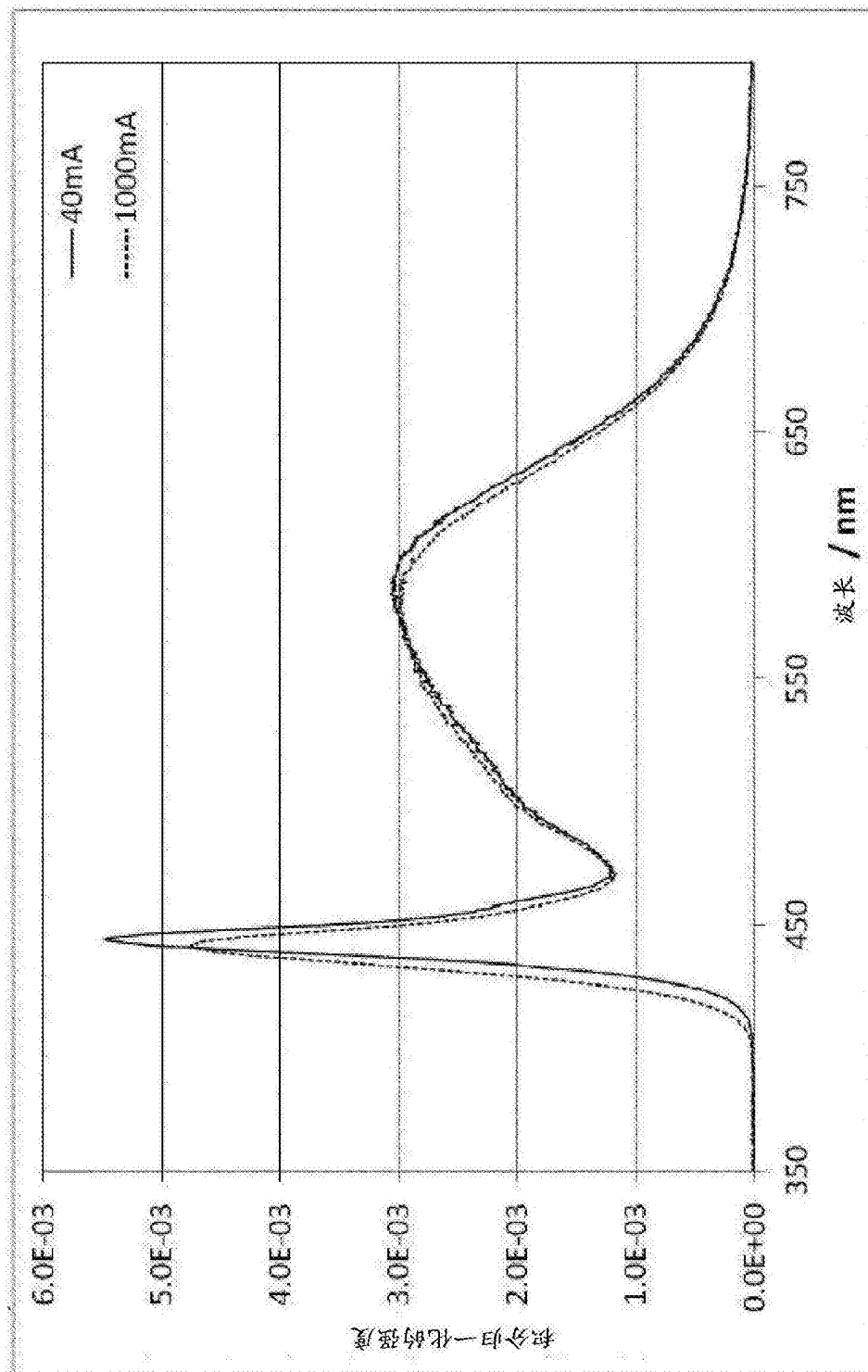


图49b

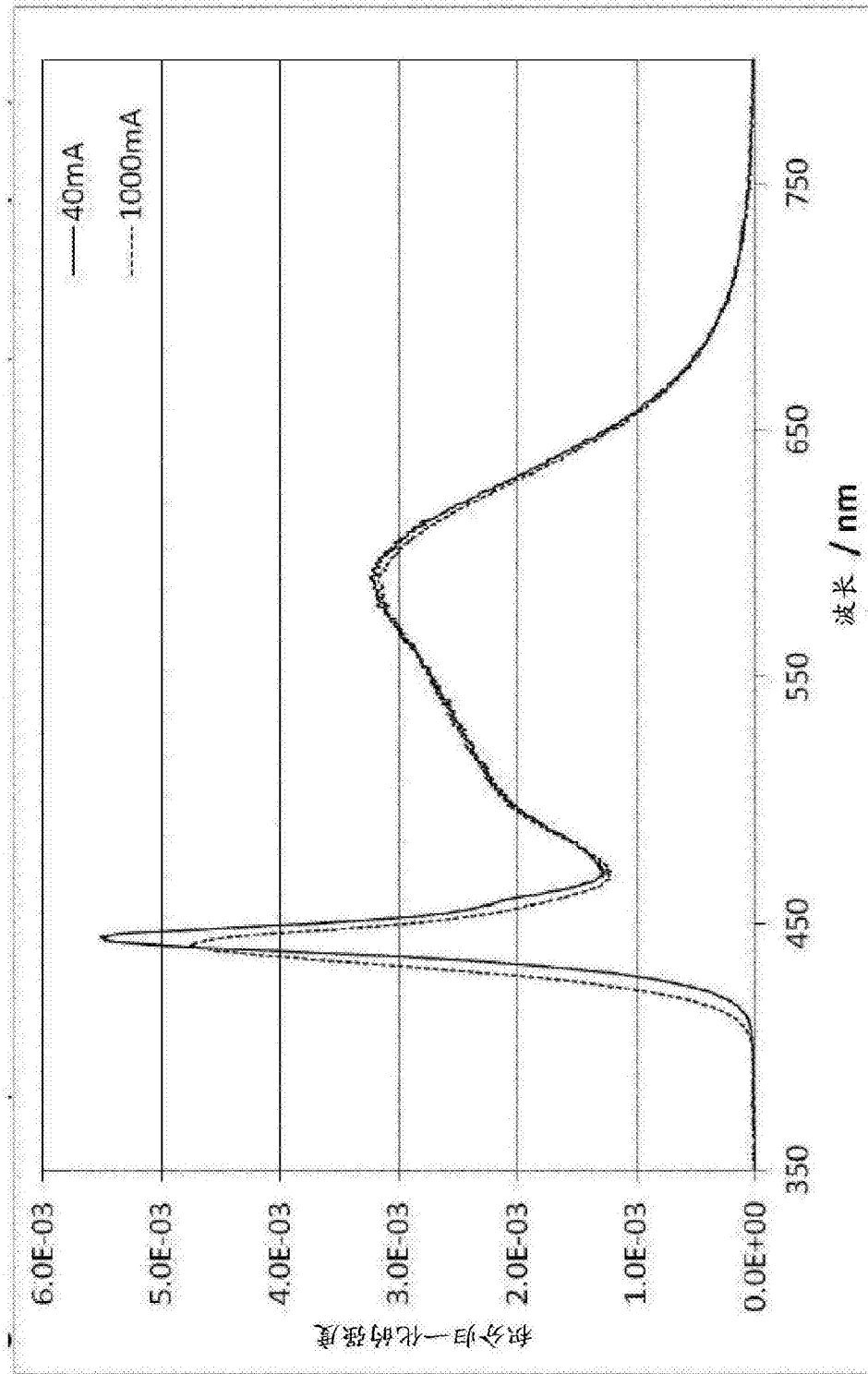


图49c

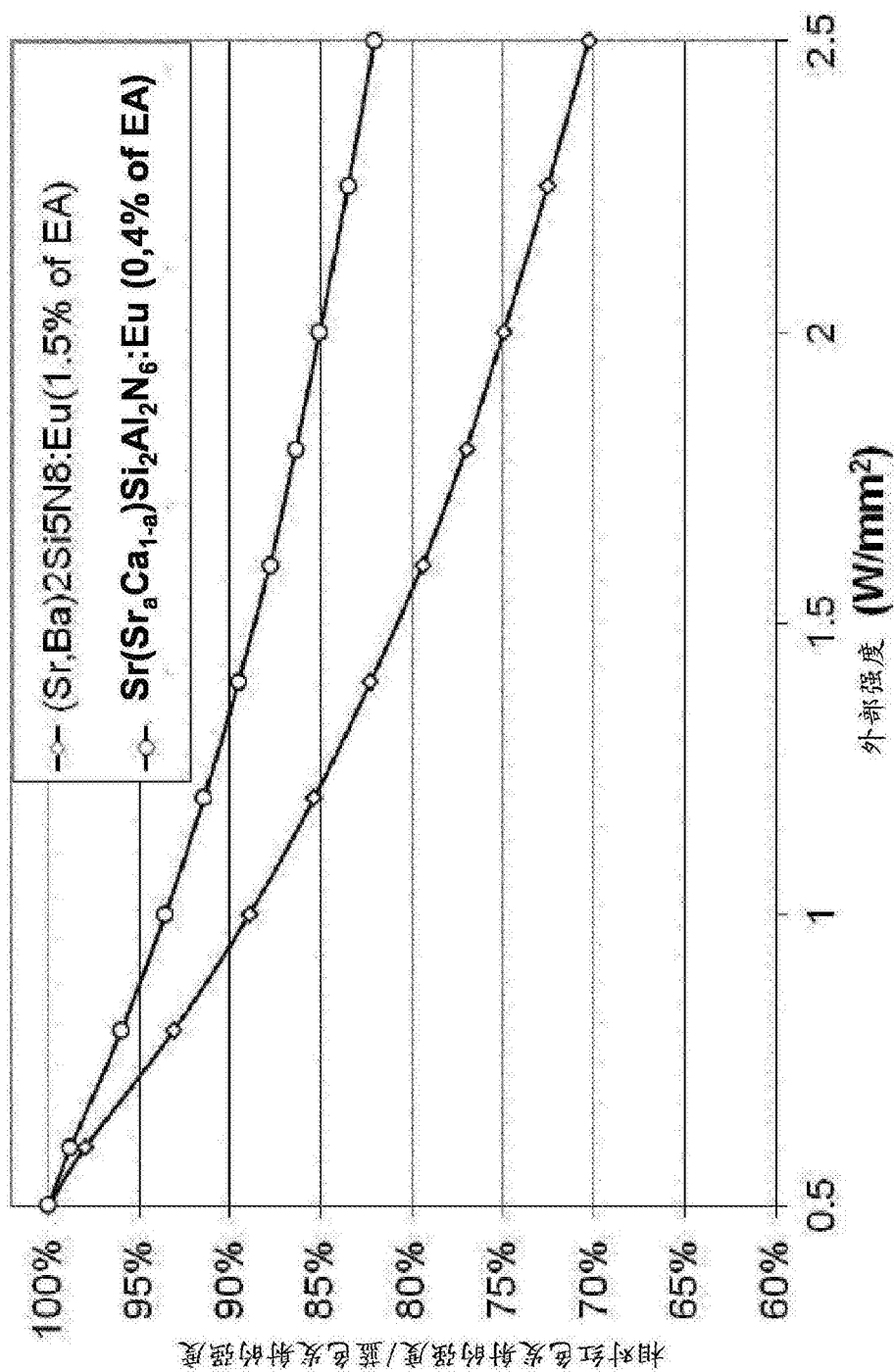


图49d

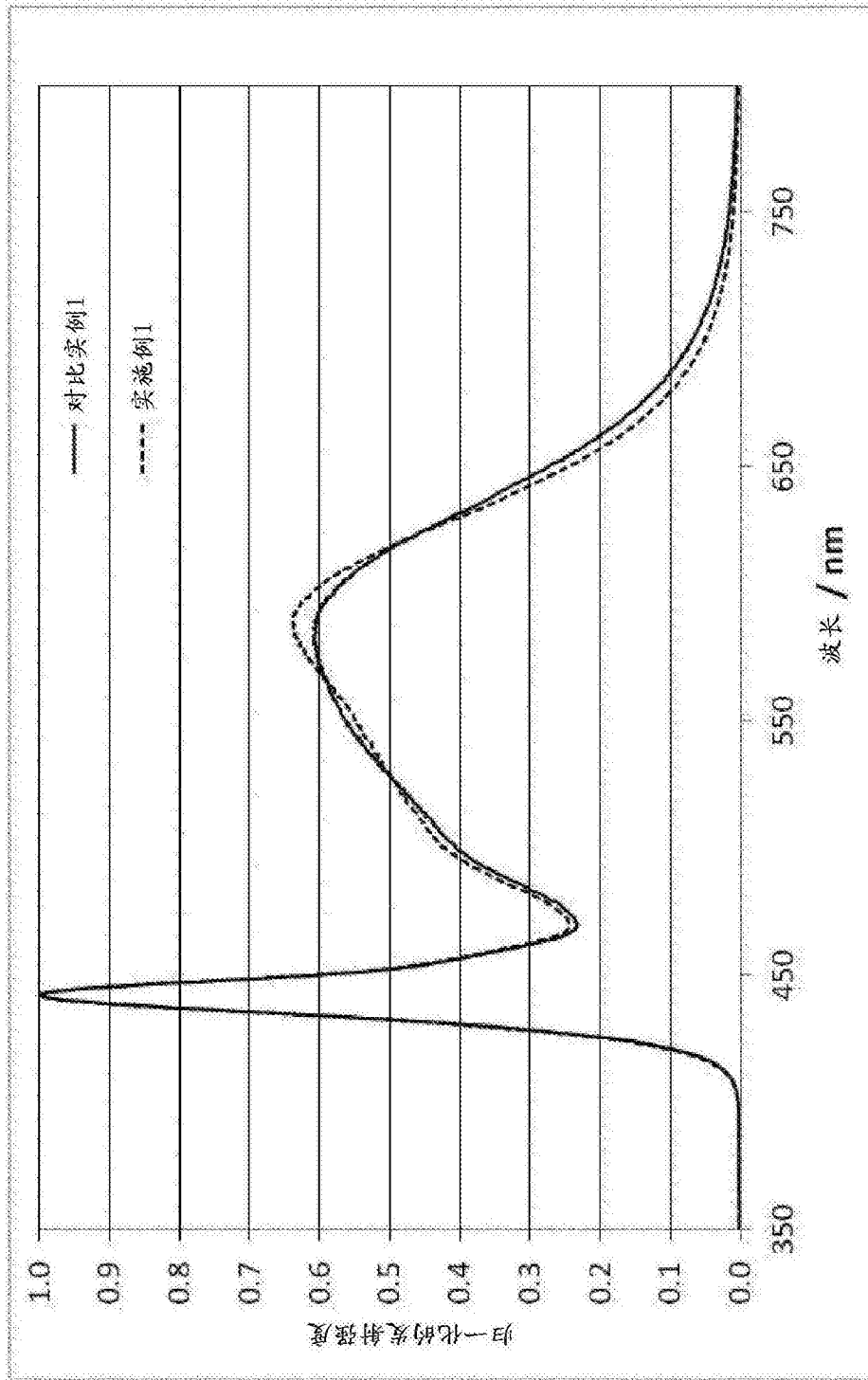


图49e

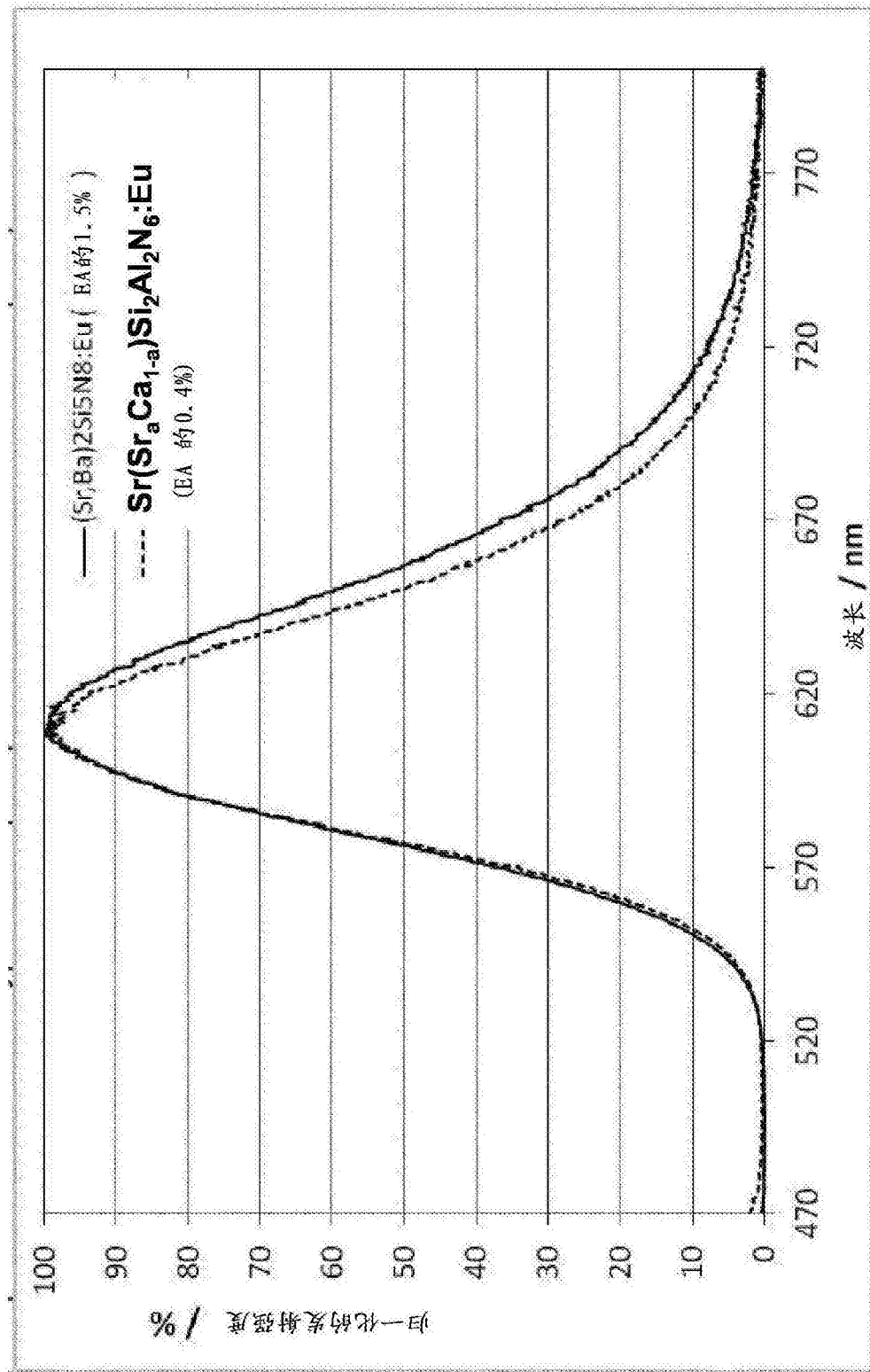


图49f

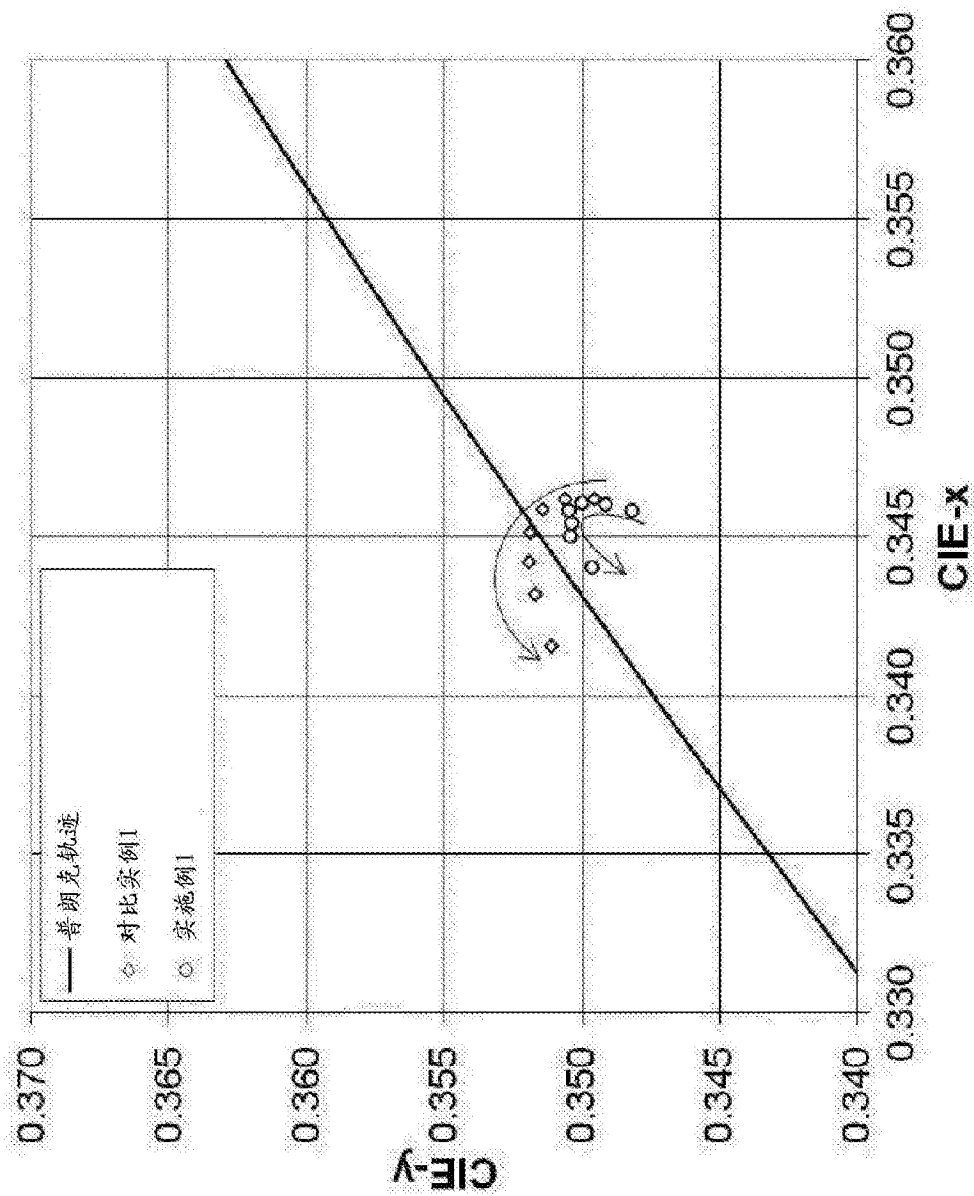


图49g

电流 /mA	CIE-x (对比实例2)	CIE-y (对比实例2)	CIE-x (实施例2)	CIE-y (实施例2)	$\Phi_v/$ (填充的囊 封料) Φ_c (透亮的囊封料)	相对Vs (视觉效果)
40	0,563	0,430	0,562	0,429	116,2%	110,4%
100	0,563	0,430	0,562	0,428	116,1%	110,3%
200	0,562	0,430	0,561	0,428	116,5%	110,1%
350	0,561	0,430	0,561	0,428	117,1%	109,7%
500	0,561	0,431	0,561	0,429	118,3%	109,5%
700	0,560	0,431	0,560	0,429	118,9%	109,1%
1000	0,559	0,432	0,559	0,429	117,0%	108,5%

图50a

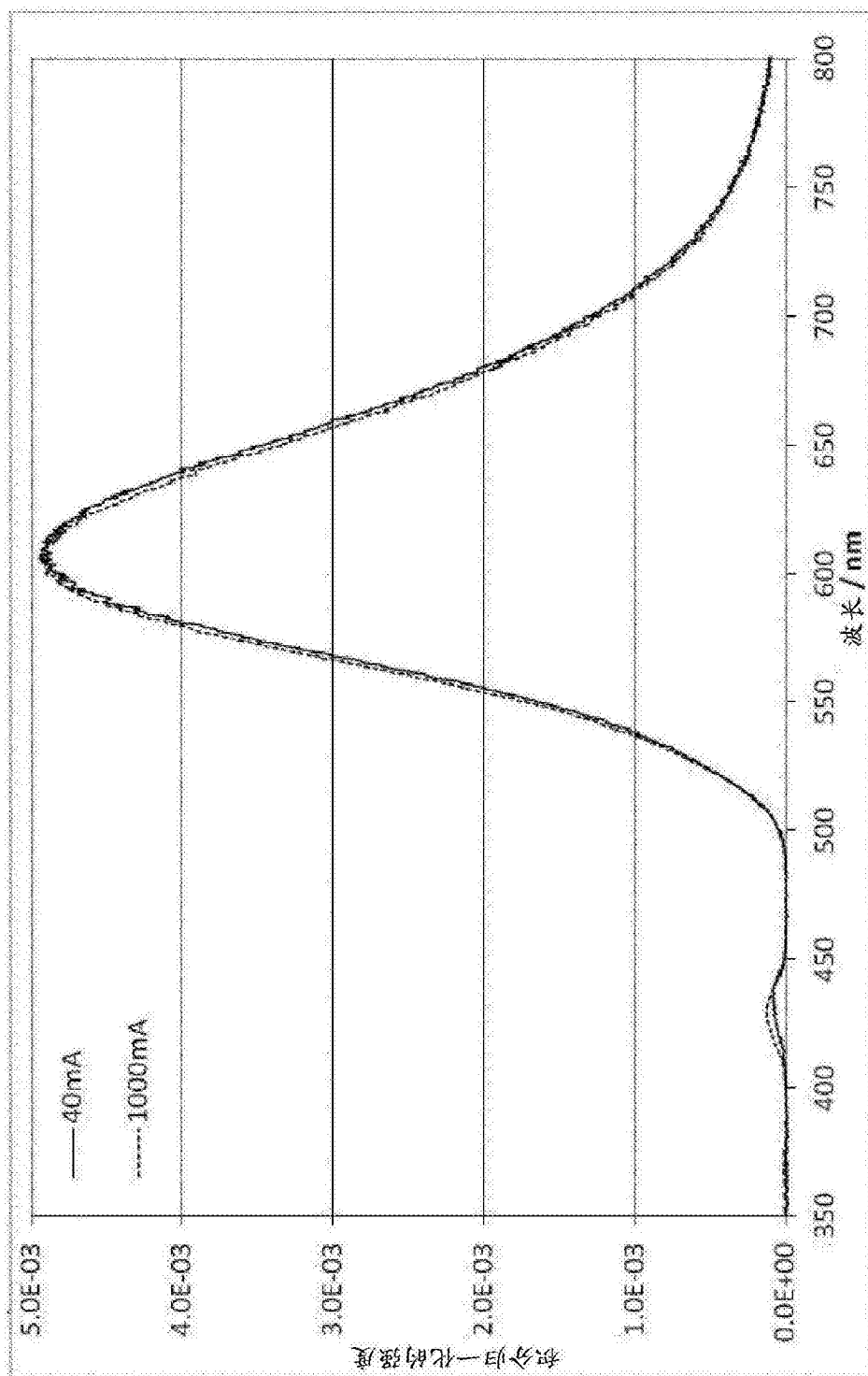


图50b

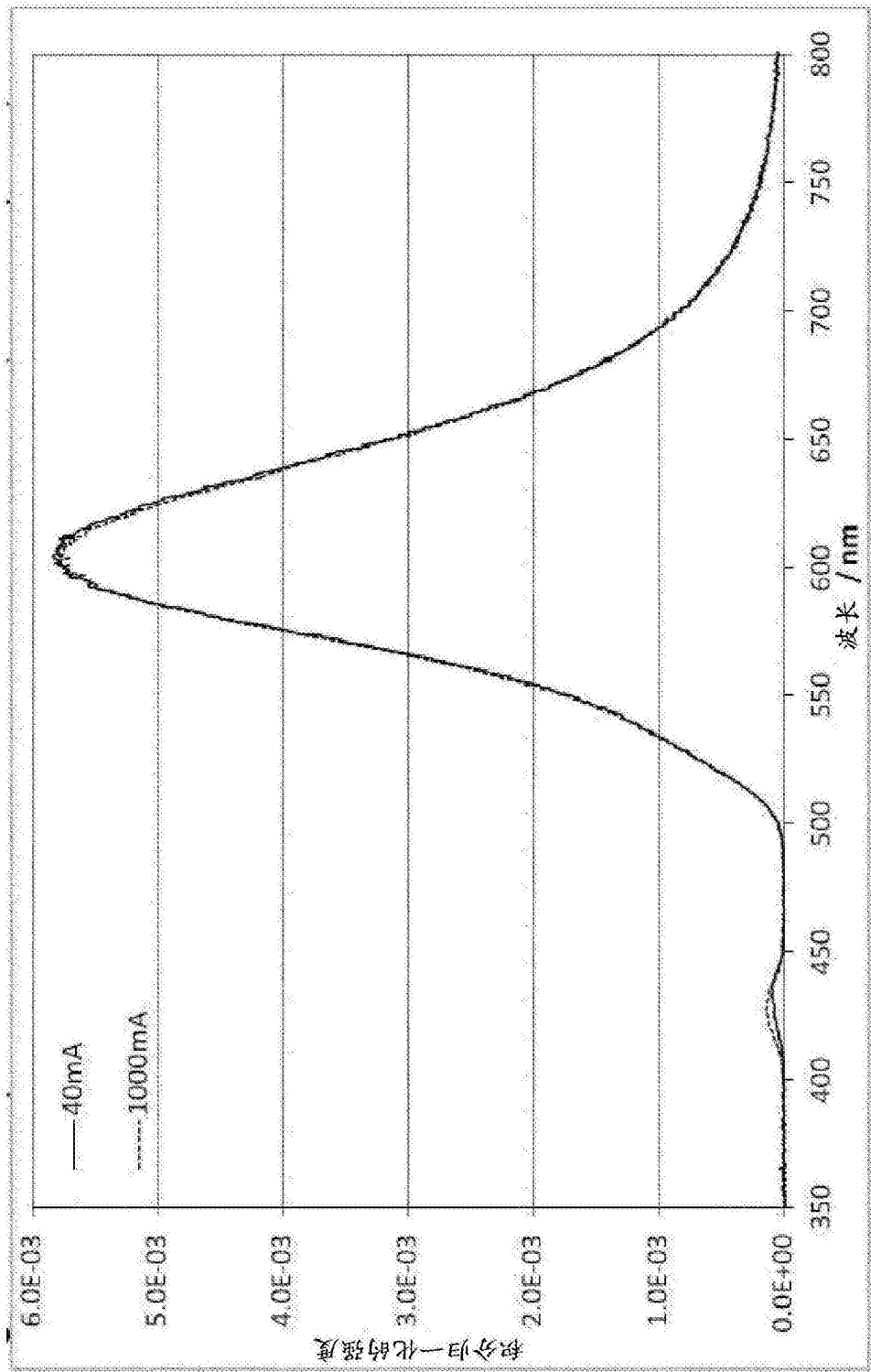


图50c

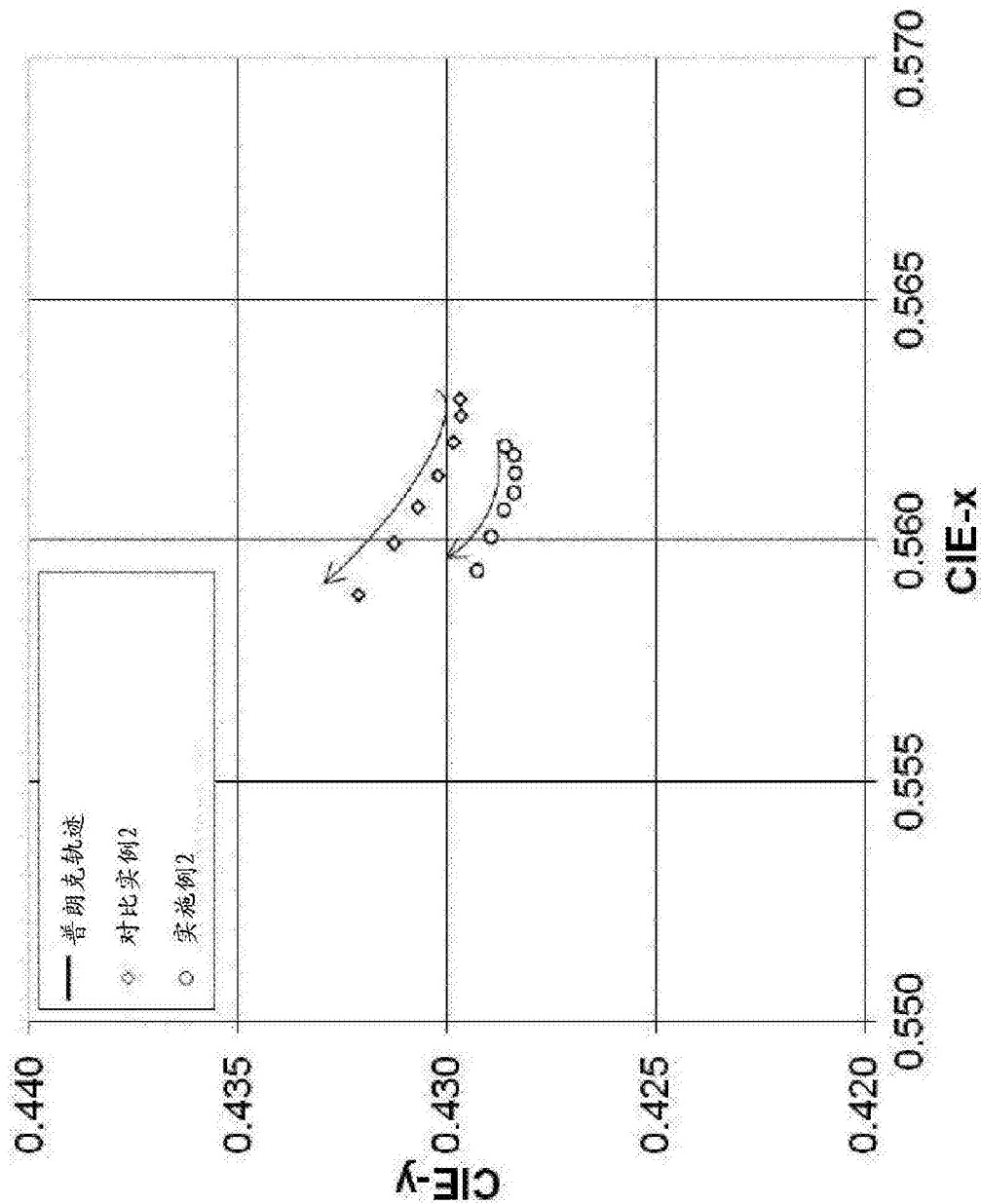


图50d

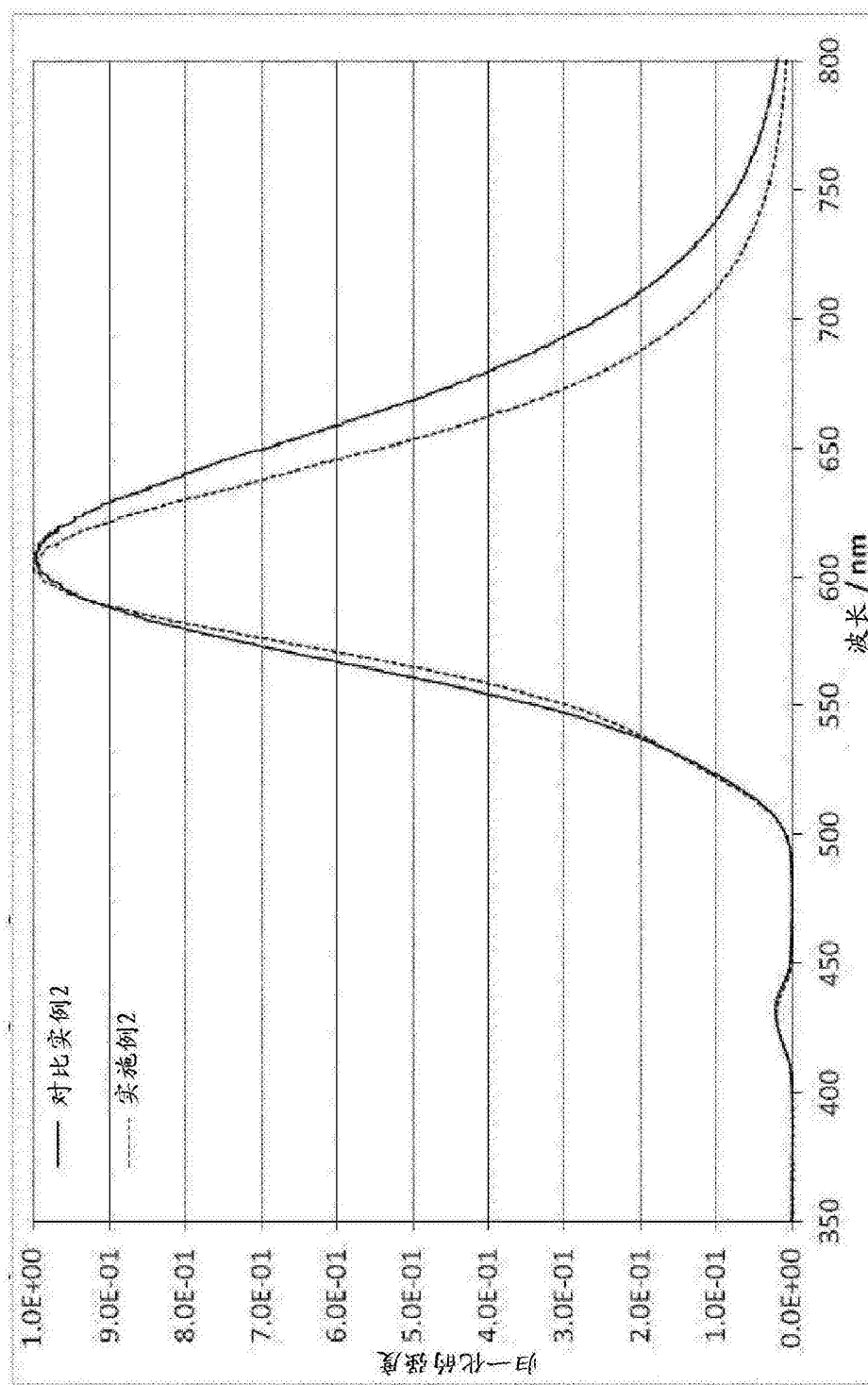


图50e

实例	λ_{dom} (蓝色LED)	绿色发光材料的组成	红色发光材料的组成	发光材料的总浓度 (重量%)	绿色/红色的比例	绿色发光材料的绝对浓度 (重量%)	红色发光材料的绝对浓度 (重量%)	CCT/K	CRI	R9	相对转换效率
对比实例1	446	$\text{Y}_3(\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (ca 2% Ce)	$\text{Sr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ (0.5% Eu)	15.0%	2.0	10.0%	5.0%	2713	81	9	101%
对比实例2	446	$\text{Lu}_3(\text{Al}_{0.75}\text{Ga}_{0.25})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (ca 2.5 % Ce)	$(\text{Ca}_{0.1}\text{Sr}_{0.4}\text{Ba}_{0.5})_2\text{Si}_3\text{N}_8:\text{Eu}$ (3.25% Eu)	16.7%	4.6	13.7%	3.0%	2680	80	11	100%
实施例1	446	$\text{Y}_3(\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (ca 2% Ce)	$\text{Sr}(\text{Sr}_{0.86}\text{Ca}_{0.14})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ (3% Eu)	15.7%	7.55	13.9%	1.8%	2708	83	10	107%
实施例2	446	$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (ca 1.5 % Ce)	$\text{Sr}(\text{Sr}_{0.80}\text{Ca}_{0.20})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ (2% Eu)	27.5%	12.4	25.4%	2.1%	2685	81	9	110%

图51a

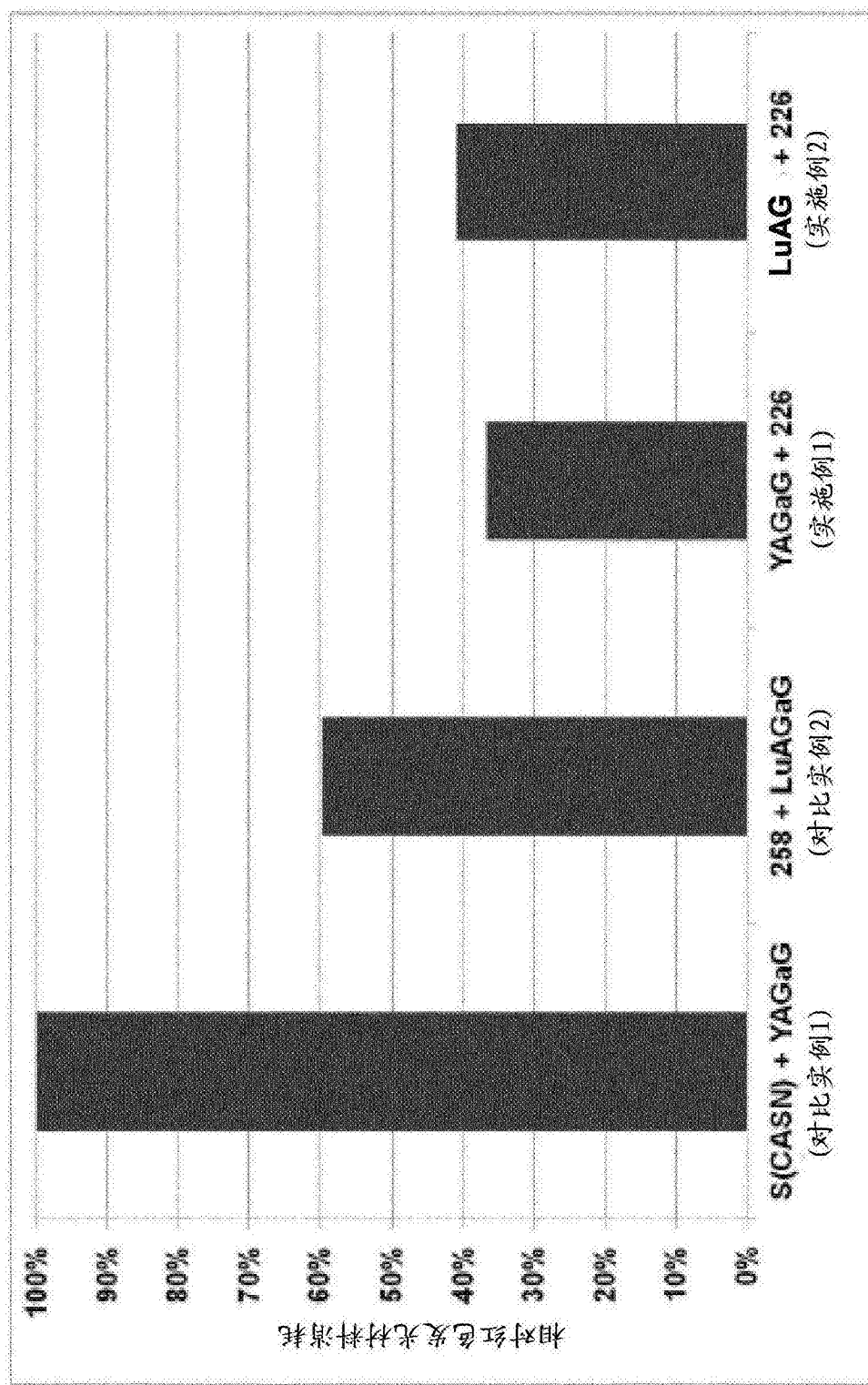


图51b

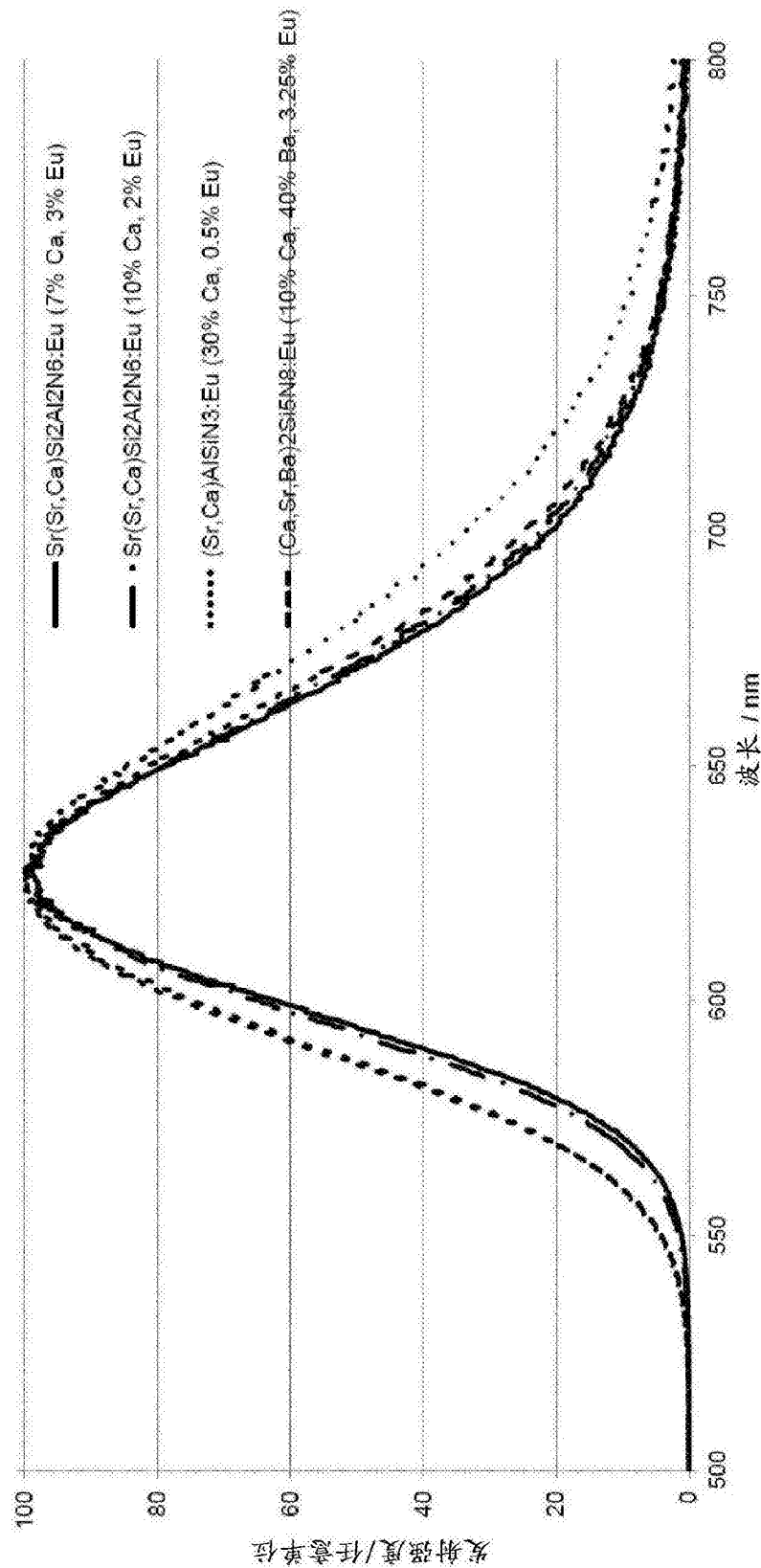


图51c

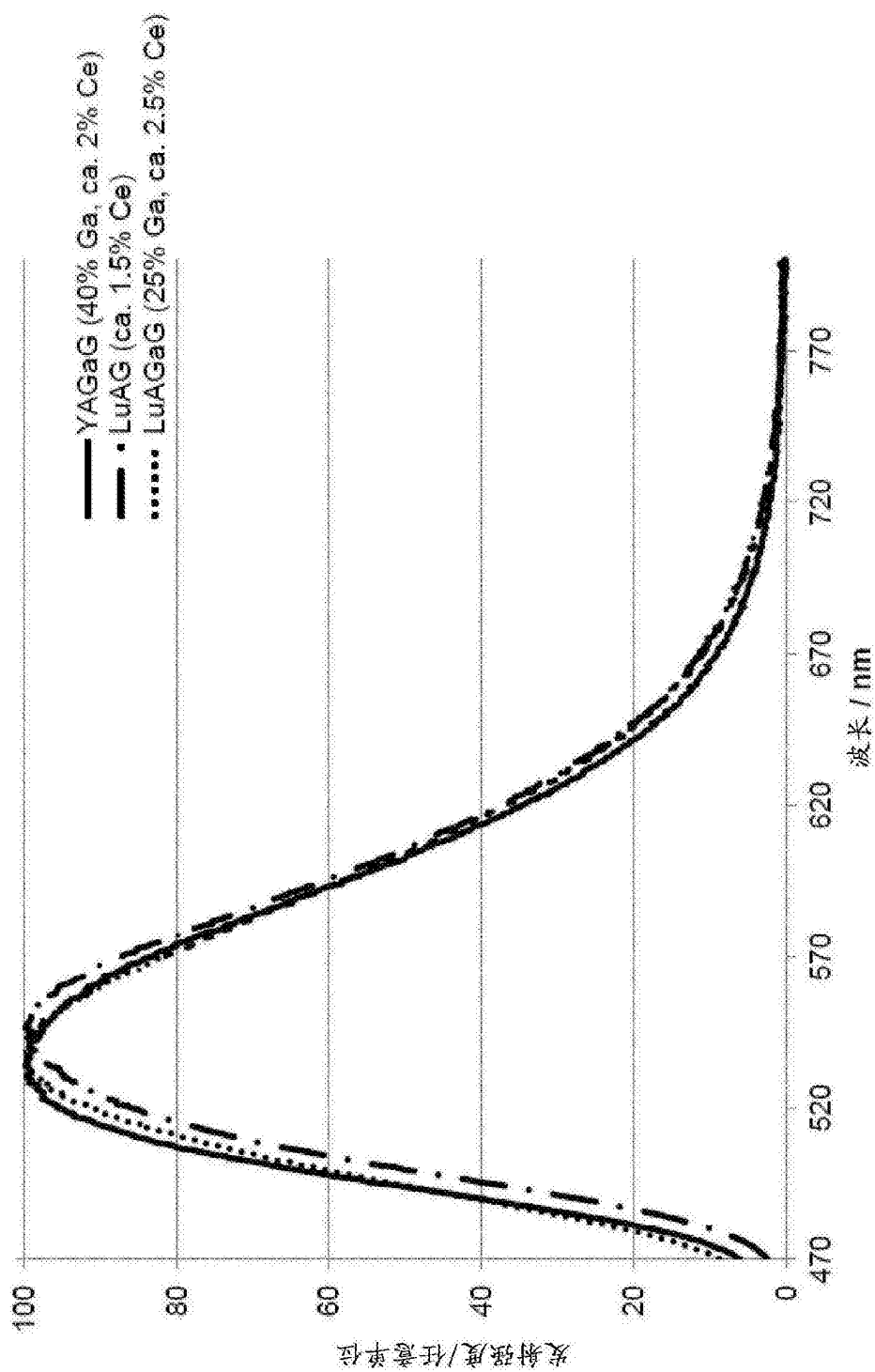


图51d

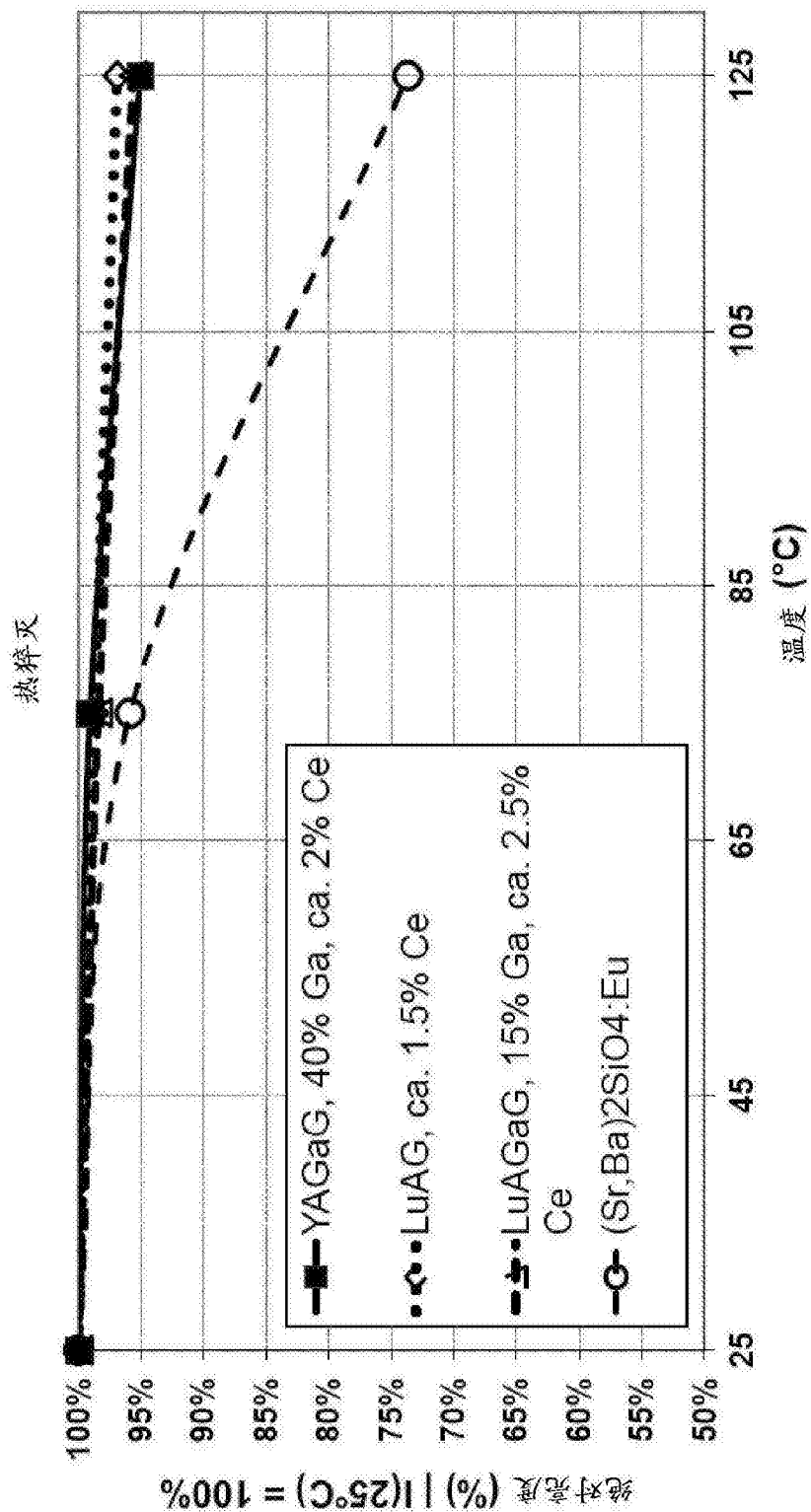


图51e

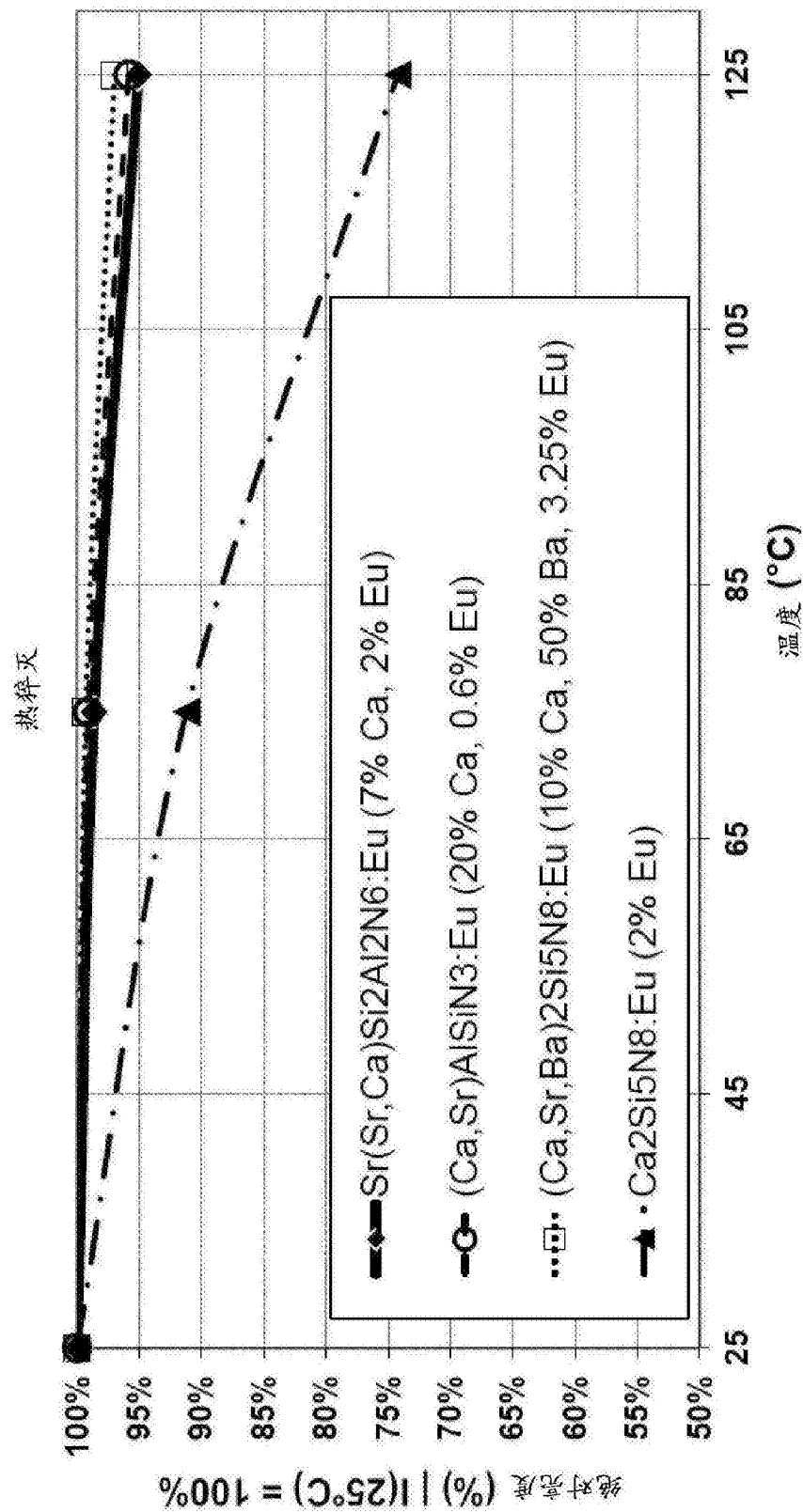


图51f

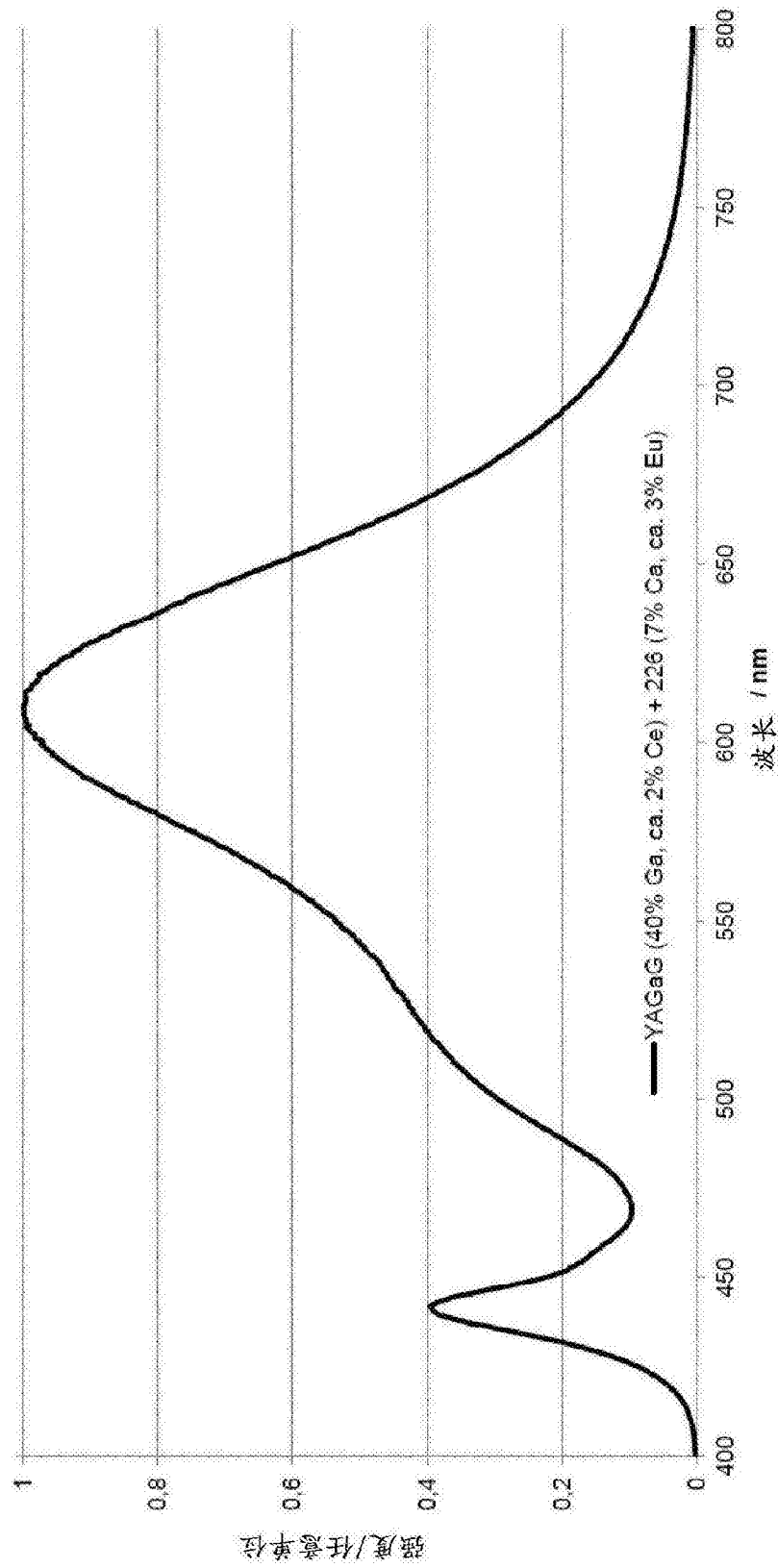


图51g

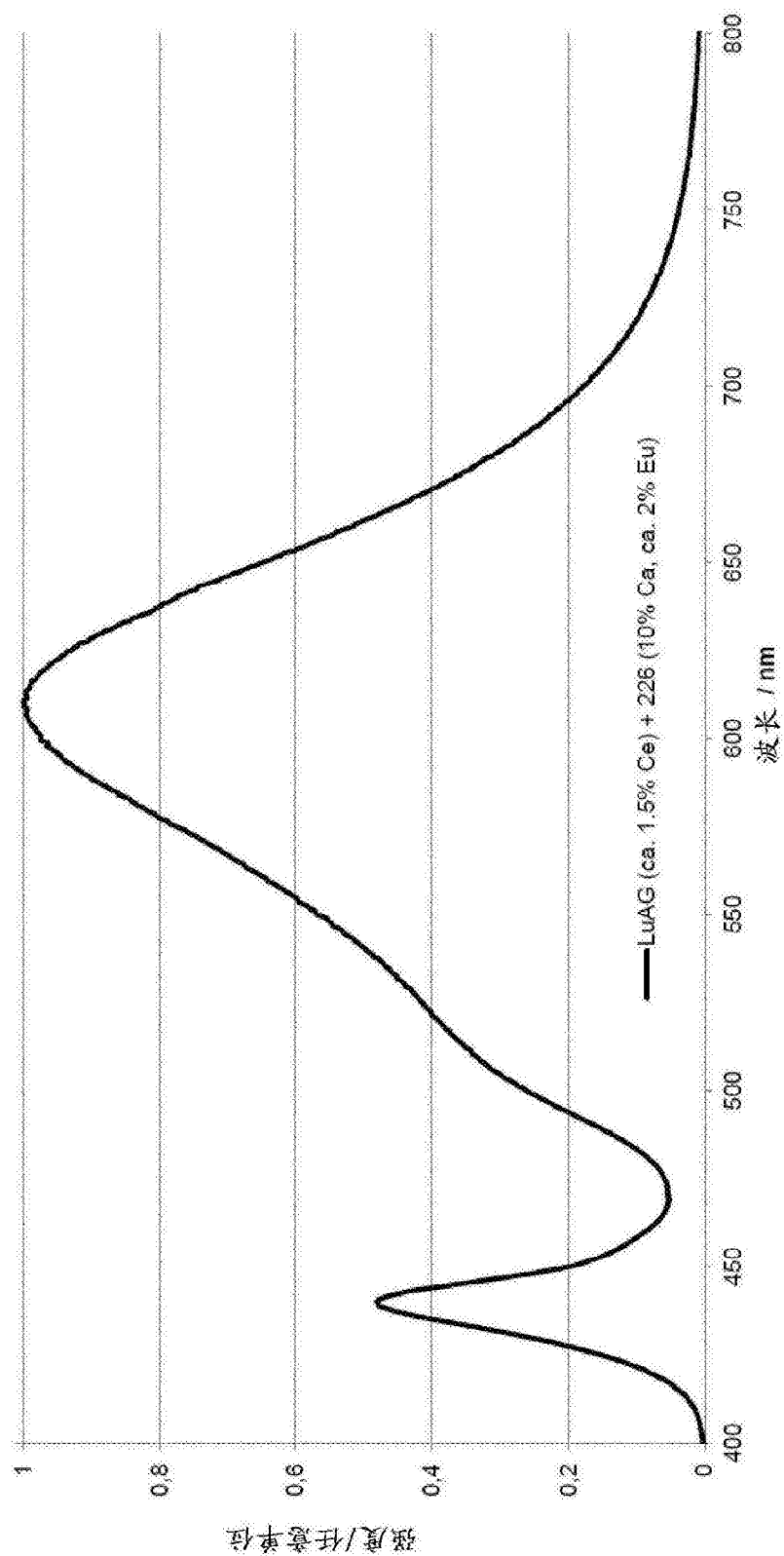


图51h

实例	LED波长 λ_{dom} / nm	绿色 (Lu,Ce) ₃ (Al,Ga) ₅ O ₁₂ (25% Ga, ca. 2.5% Ce)	红色 (Sr _{0.4} Ca _{0.6})AlSiN ₃ :0.4% Eu	总浓度	绿色/红 色的比	绿色发 光材料 的绝对 浓度	红色发 光材料 的绝对 浓度	CCT / K	CRI	R9	相对转 换效率
对比实例1	446	(Lu,Ce) ₃ (Al,Ga) ₅ O ₁₂ (25% Ga, ca. 2.5% Ce)	(Sr _{0.4} Ca _{0.6})AlSiN ₃ :0.4% Eu	18.0%	2.78	13.2%	4.8%	2673	92	55	100%
实施例1	446	(Lu,Ce) ₃ (Al,Ga) ₅ O ₁₂ (25% Ga, ca. 2.5% Ce)	Sr(Sr _{0.34} Ca _{0.66})Al ₂ Si ₂ N ₆ :4.7% Eu	18.8%	12.60	17.4%	1.4%	2711	91	42	109%
实施例2	446	(Lu,Ce) ₃ (Al,Ga) ₅ O ₁₂ (25% Ga, ca. 2% Ce)	Sr(Sr _{0.34} Ca _{0.66})Al ₂ Si ₂ N ₆ :4.7% Eu	20.3%	15.00	19.0%	1.3%	2707	93	49	105%
实施例3	446	(Lu,Ce) ₃ (Al,Ga) ₅ O ₁₂ (25% Ga, ca. 2% Ce)	Sr(Sr _{0.3} Ca _{0.7})Al ₂ Si ₂ N ₆ :3.7% Eu	20.5%	12.40	19.0%	1.5%	2670	91	40	107%
实施例4	446	(Lu,Ce) ₃ (Al,Ga) ₅ O ₁₂ (25% Ga, ca. 1.8% Ce)	Sr(Sr _{0.3} Ca _{0.7})Al ₂ Si ₂ N ₆ :3.7% Eu	20.5%	13.00	19.0%	1.5%	2726	92	44	109%

图52a

实例	LED波长 $\lambda_{\text{dom}} / \text{nm}$	绿色 (Lu,Ce)3(Al,Ga)5O12 (25% Ga, ca. 2.5% Ce)	红色 (Sr _{0.4} Ca _{0.6})AlSiN ₃ :0.4% Eu	总浓度	绿色/红 色的比	绿色发 光材料 的绝对 浓度	红色发 光材料 的绝对 浓度	CCT / K	CRI	R9	相对转 换效率
对比实例1	446	(Lu,Ce)3(Al,Ga)5O12 (25% Ga, ca. 2.5% Ce)	(Sr _{0.4} Ca _{0.6})AlSiN ₃ :0.4% Eu	18.0%	2.78	13.2%	4.8%	2673	92	55	100%
实施例1	446	(Lu,Ce)3(Al,Ga)5O12 (25% Ga, ca. 2.5% Ce)	Sr(Sr _{0.8} Ca _{0.2})Al ₂ Si ₂ N ₆ :4.7% Eu	18.8%	12.60	17.4%	1.4%	2711	91	42	109%
对比实例1	446	(Lu,Ce)3(Al,Ga)5O12 (25% Ga, ca. 2.5% Ce)	(Sr _{0.4} Ca _{0.6})AlSiN ₃ :0.4% Eu	13.2%	3.87	10.5%	2.7%	3974	90	61	100%
实施例1	446	(Lu,Ce)3(Al,Ga)5O12 (25% Ga, ca. 2.5% Ce)	Sr(Sr _{0.8} Ca _{0.2})Al ₂ Si ₂ N ₆ :4.7% Eu	13.5%	16.00	12.7%	0.8%	3986	90	50	106%

图52b

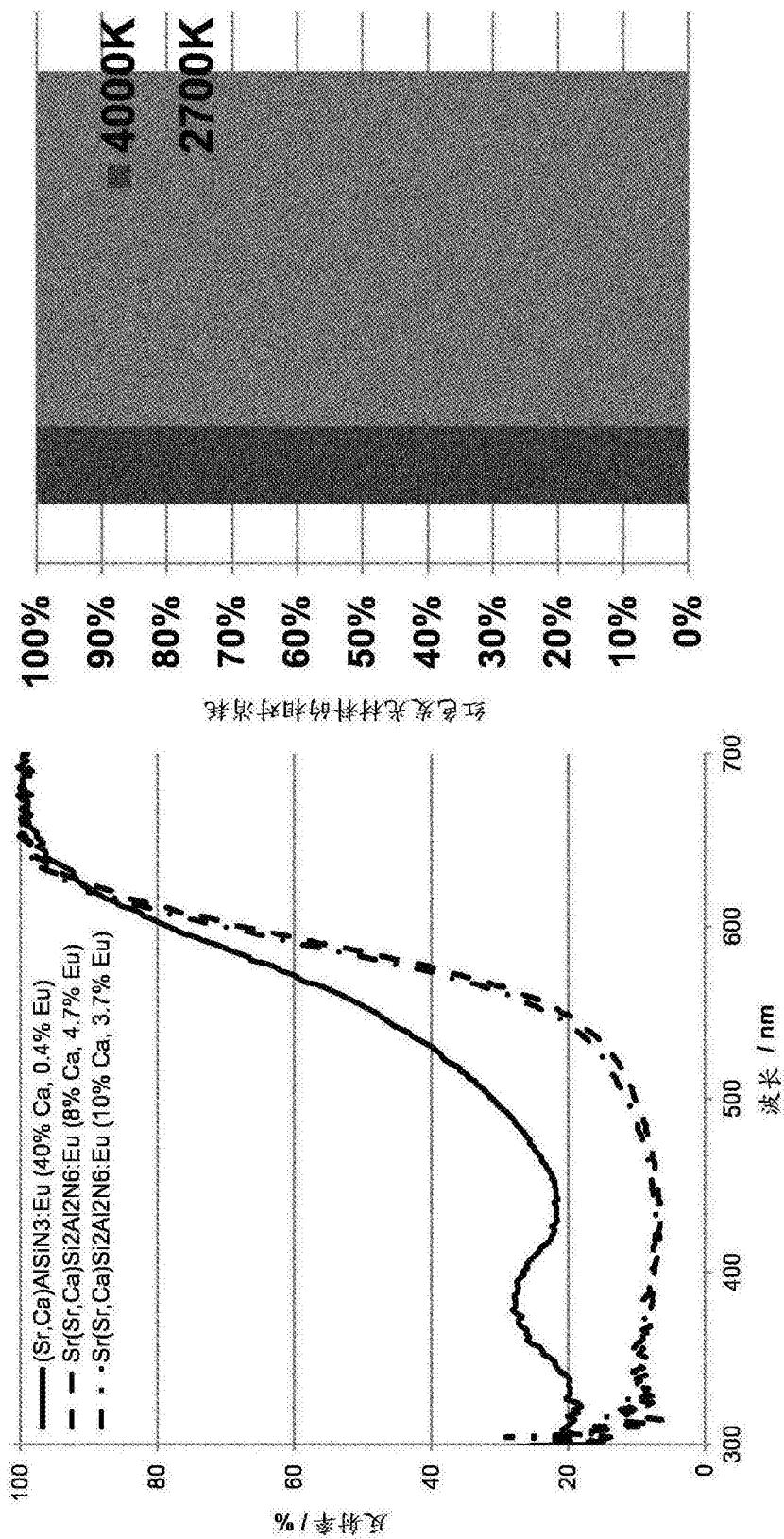
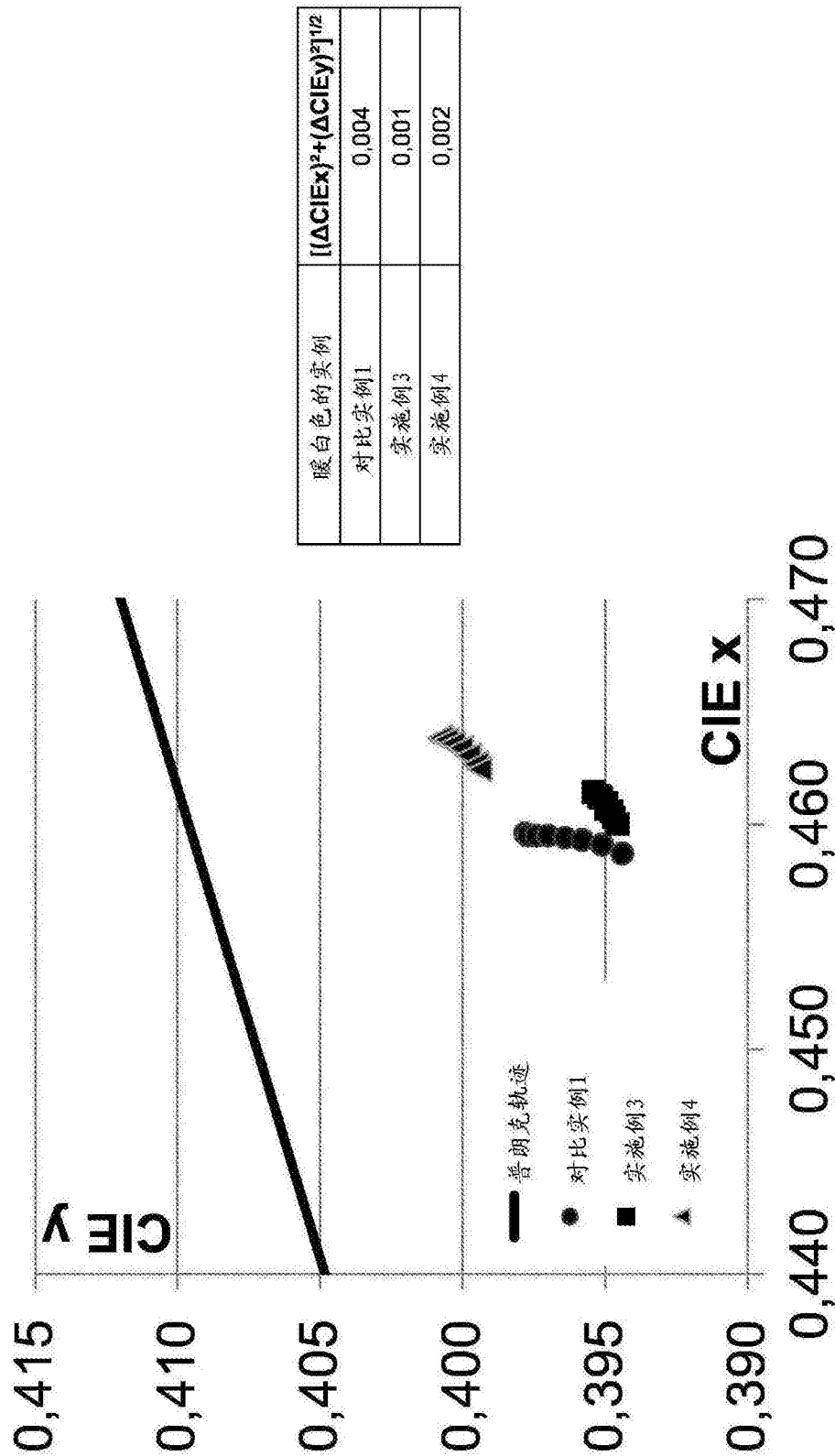


图52c



暖白色的实例	$[(\Delta CIE x)^2 + (\Delta CIE y)^2]^{1/2}$
对比实例1	0,004
实施例3	0,001
实施例4	0,002

图52d

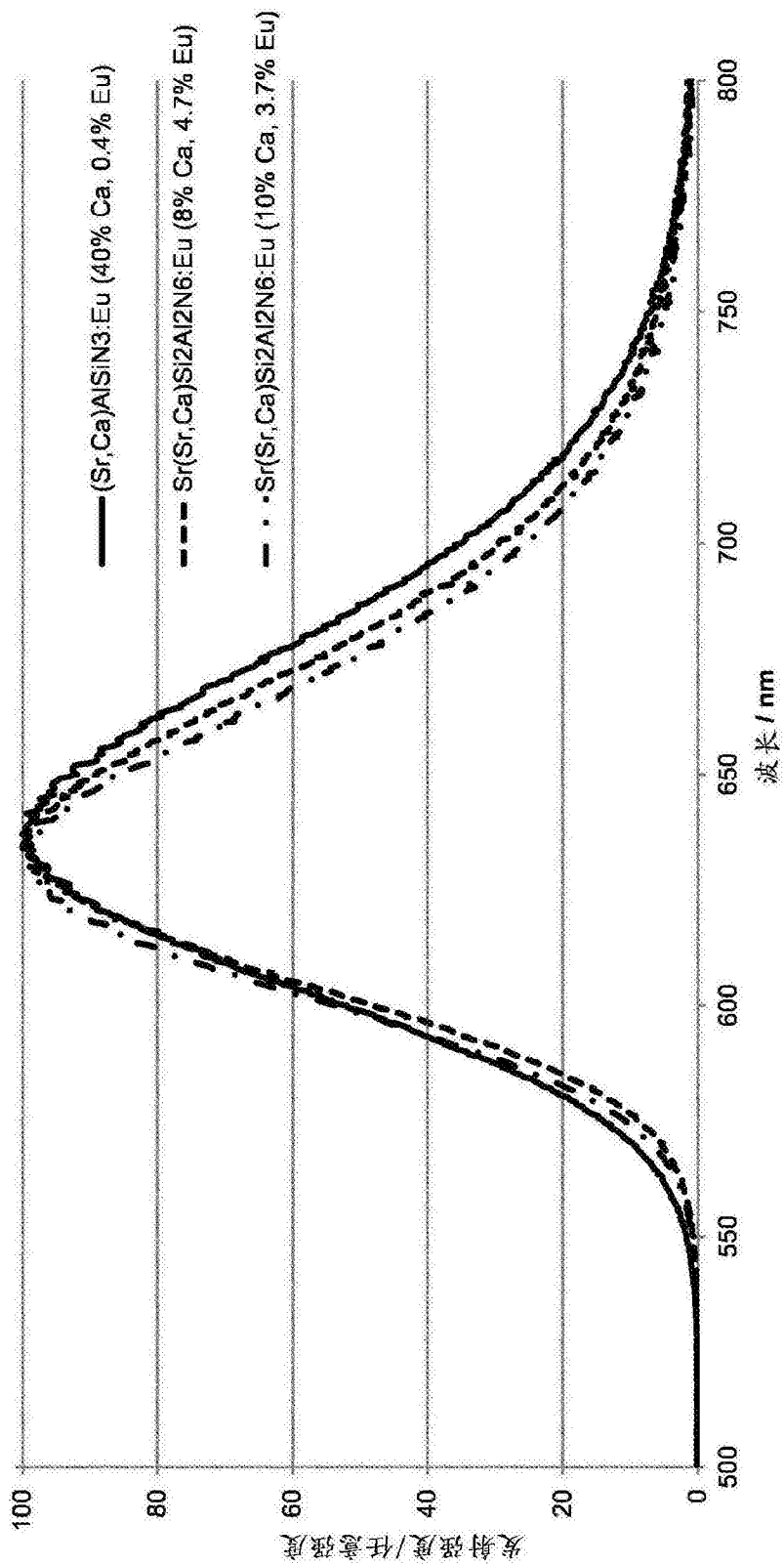


图52e

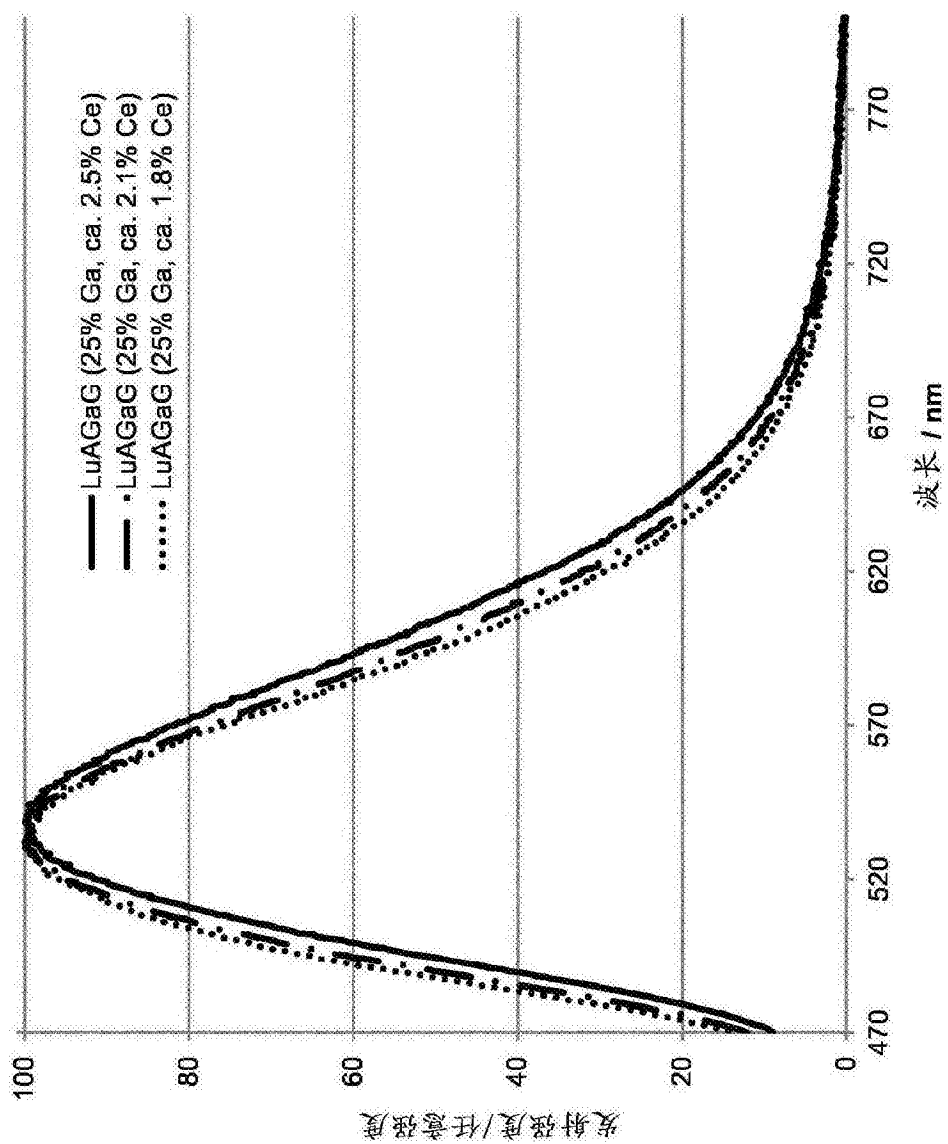


图52f

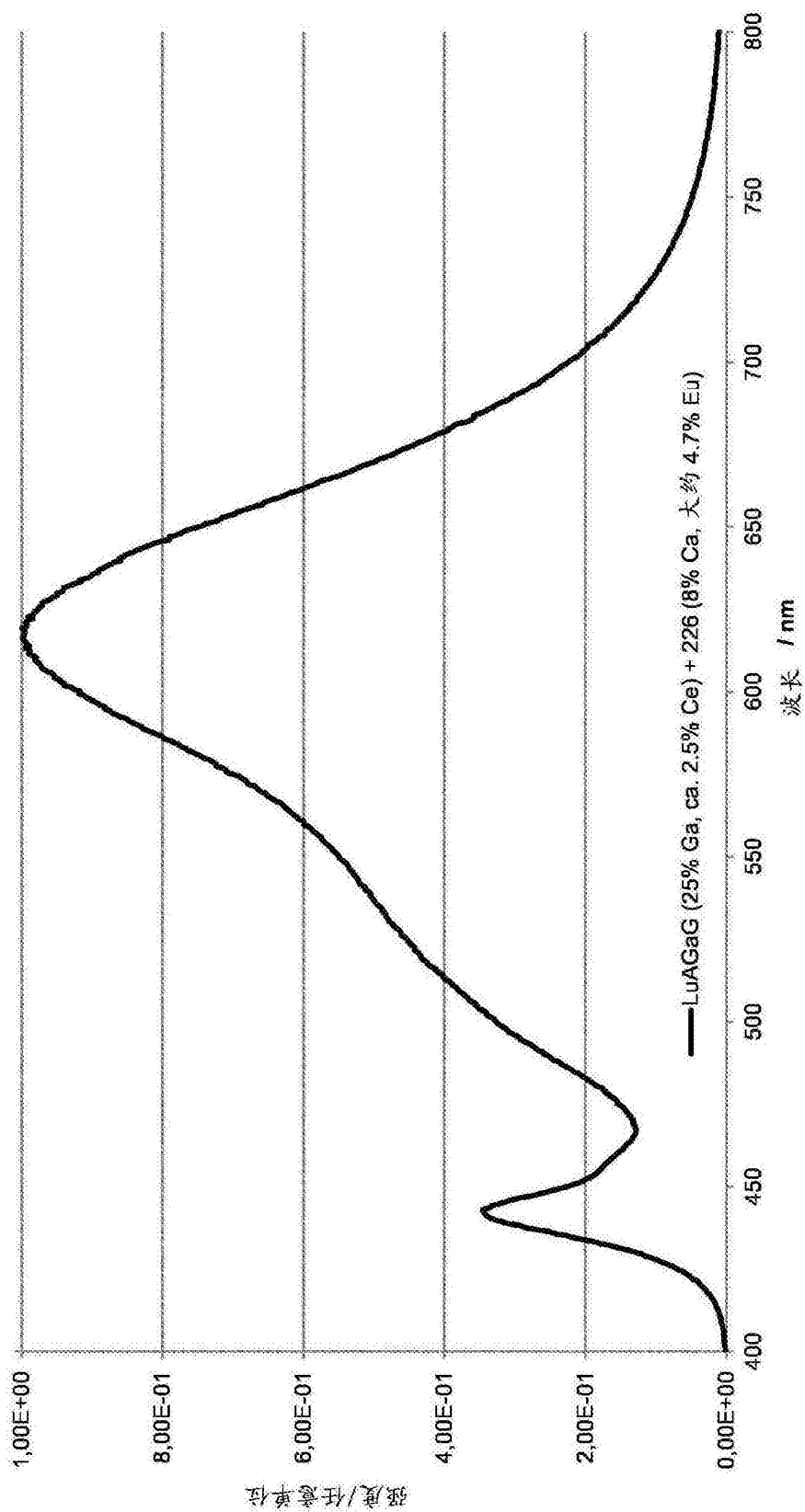


图52g

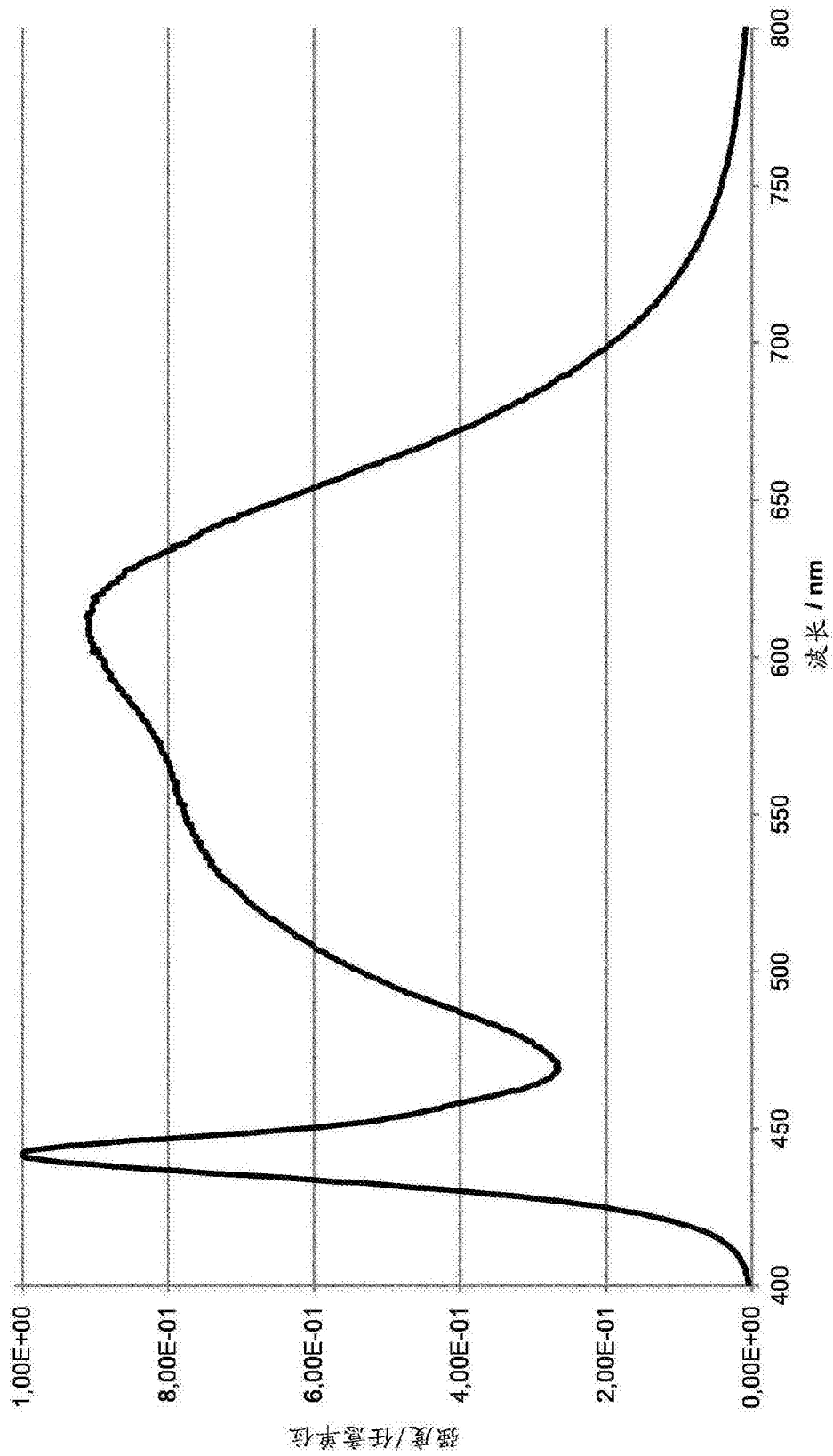


图52h

实例1	λ_{dom} (蓝色 LED在 350mA下)	黄色绿色发光 材料的组成	橙色红色发光 材料的组成	红色发光材料 的组成	发光材料 的总浓度 (重量%)	绿色/红色或黄色 绿色/红色/红色 的比例
对比 实例1	447	$\text{Lu}_3(\text{Al}_{0.75}\text{Ga}_{0.25})_5\text{O}_4$ 2: Ce (2% Ce)	$\text{CaAlSi}(\text{N},\text{O})_3:\text{Eu}$ (0.4% Eu)	-	21.5%	2,4:1
对比 实例2	447	$\text{Lu}_3(\text{Al}_{0.75}\text{Ga}_{0.25})_5\text{O}_4$ 2: Ce (2.0 % Ce)	$(\text{Ca}_{0.025}\text{Sr}_{0.475}\text{Ba}_{0.5})$ $2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ (2.5% Eu)	$\text{CaAlSi}(\text{N},\text{O})_3:$ Eu (0.4% Eu)	19.0%	3,6:0,2:0,8
实施例1	447	$\text{Lu}_3(\text{Al}_{0.75}\text{Ga}_{0.25})_5\text{O}_4$ 2: Ce (2% Ce)	$(\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})_2$ $\text{Si}_3\text{N}_8:\text{Eu}$ (1% Eu)	$\text{Sr}(\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})$ $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ (4.5% Eu)	20.6%	13,7:0,14:0,86
实施例2	447	$\text{Lu}_3(\text{Al}_{0.75}\text{Ga}_{0.25})_5\text{O}_4$ 2: Ce (2 % Ce)	$\text{Sr}(\text{Sr}_{0.86}\text{Ca}_{0.14})\text{Si}_2\text{A}$ $\text{I}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ (0.8% Eu)	$\text{Sr}(\text{Sr}_{0.80}\text{Ca}_{0.2})$ $0)\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ (4.5% Eu)	20.6%	13,6:0,11:0,89

图53a

实例	CIE-x	CIE-y	CRI	相对 Φ_v (填充的 密封胶) / Φ_e (透亮的密封胶)	相对 V_s (视觉效果)	相对 Φ_v (填充的 密封胶) / Φ_e (透亮的密封胶)
对比实例1	0,460	0,411	97	100%	100%	100%
对比实例2	0,459	0,412	94	107,5%	105,9%	101,5%
实施例1	0,460	0,413	92	120,9%	115,7%	104,5%
实施例2	0,460	0,409	92	120,2%	114,7%	104,8%

图53b

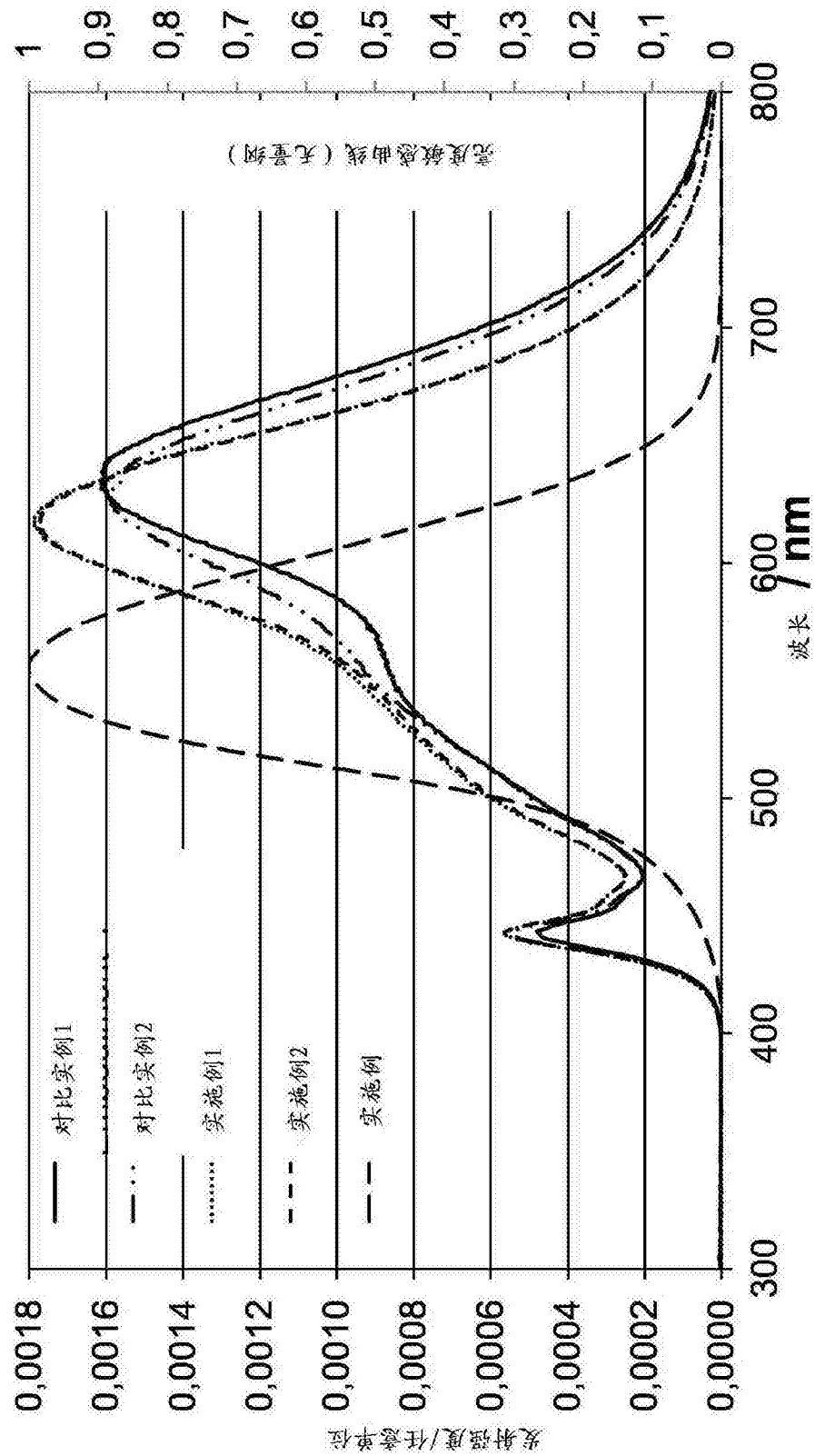


图53c

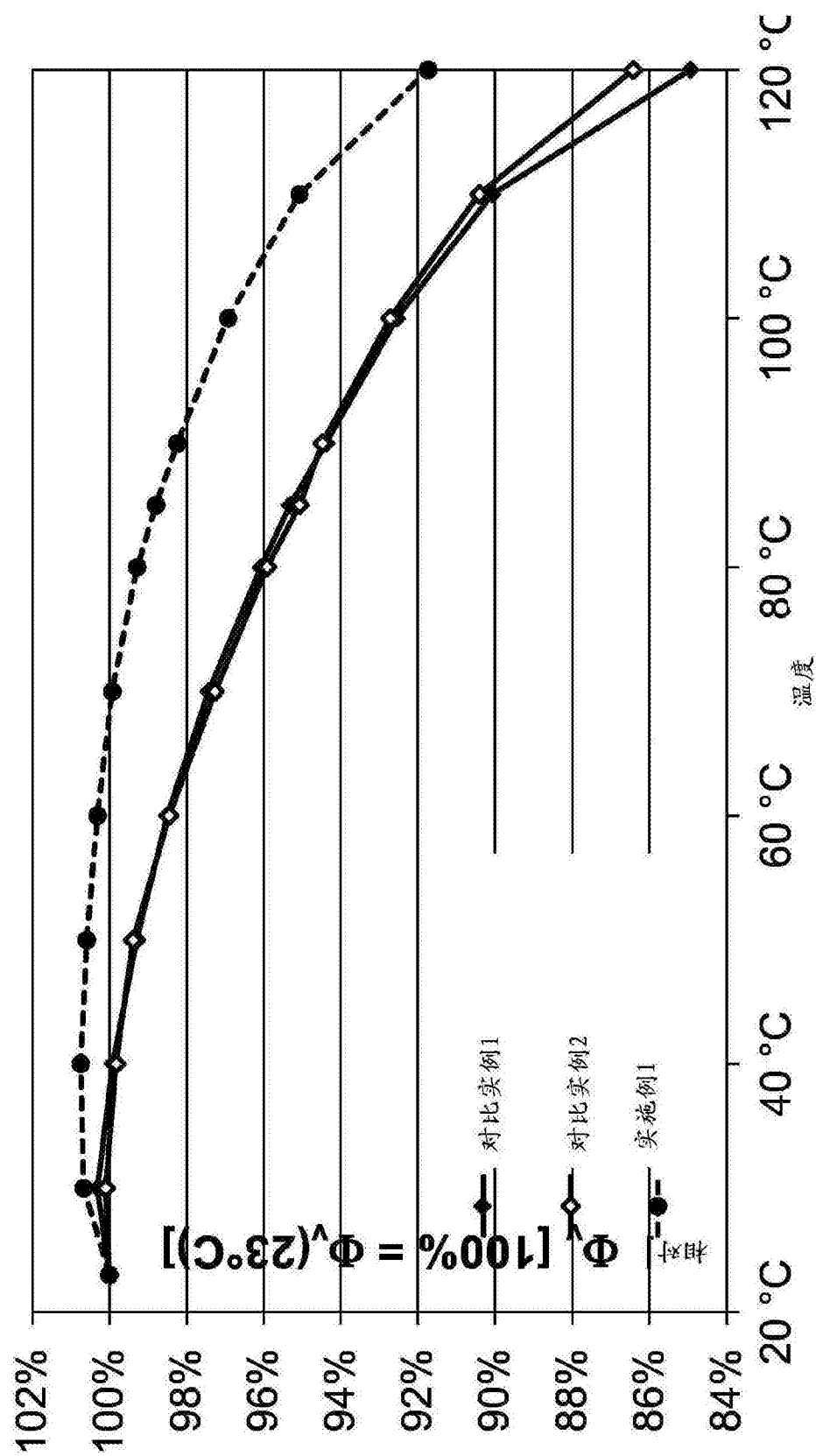


图53d

	发光材料	λ_{dom}	Vs	相对Vs
对比实例6	$(\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ (1,2%)	601 nm	0,273	100 %
实施例7	$\text{Sr}(\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ (1,2%)	597 nm	0,389	142 %

图54

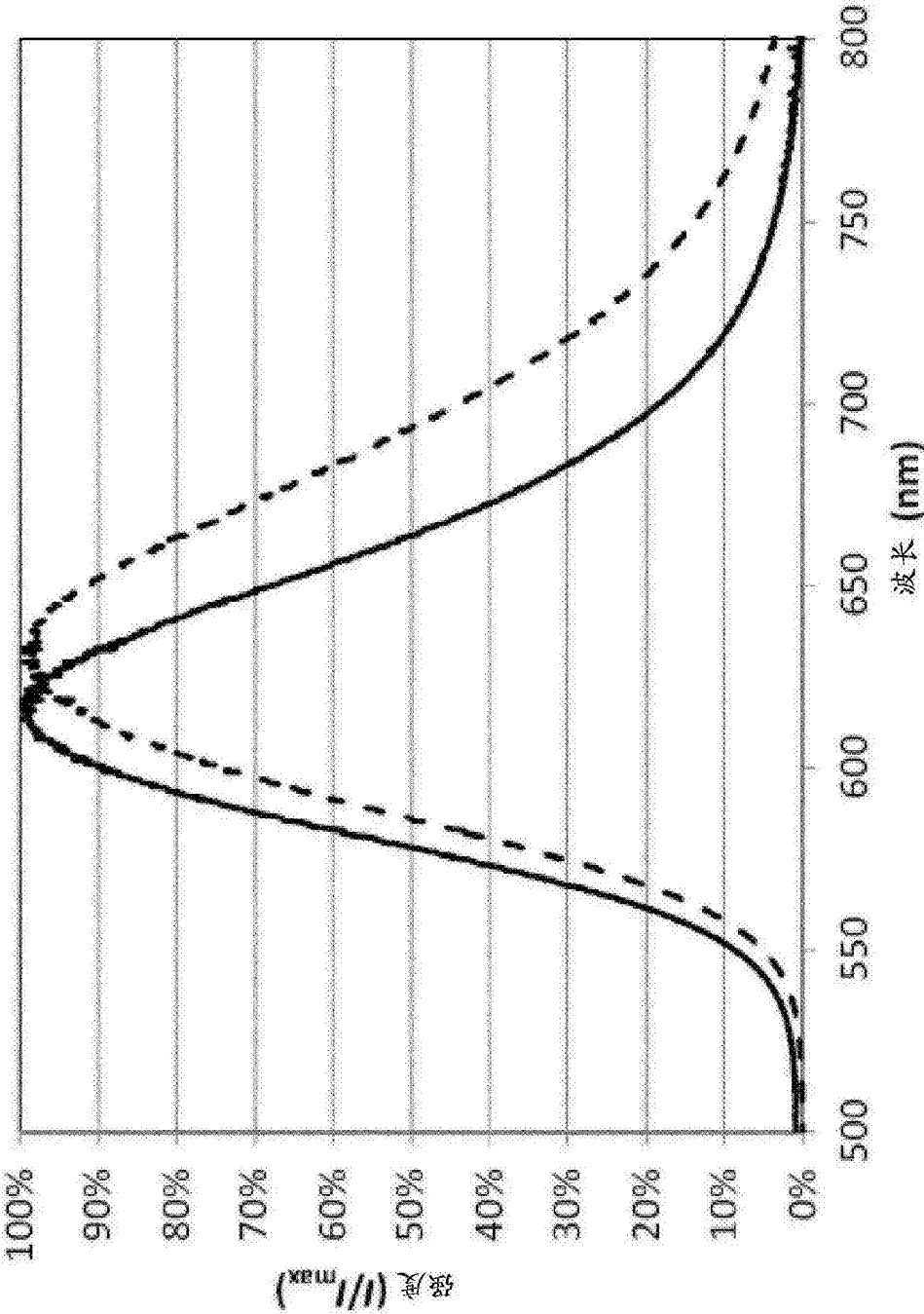


图55

	发光材料	λ_{dom}	Vs	相对Vs
对比实例7	$(\text{Ca}_{0.1}\text{Sr}_{0.4}\text{Ba}_{0.5})_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}$ (4%)	597 nm	0,343	100 %
实施例8	$\text{Sr}(\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6\text{:Eu}$ (1,2%)	597 nm	0,389	113 %

图56

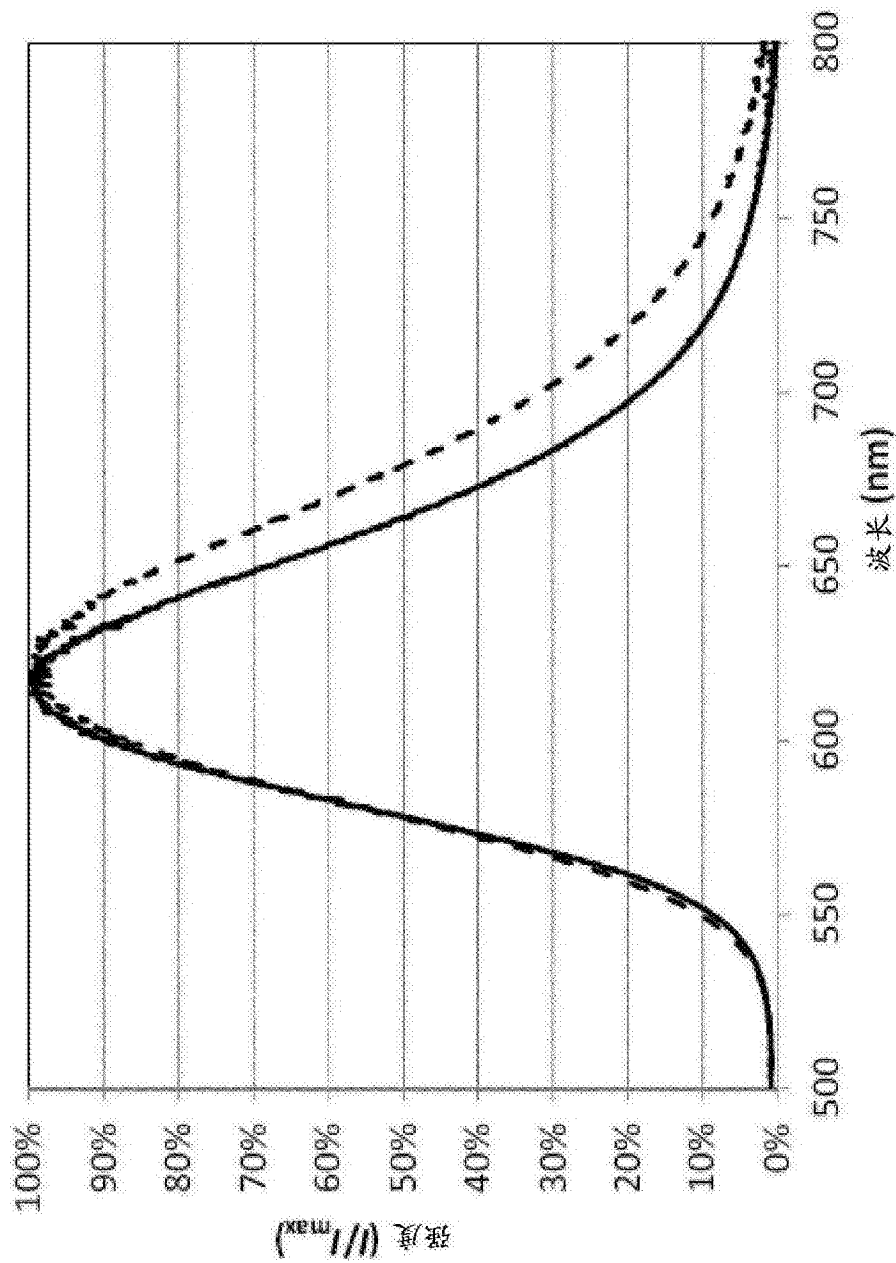


图57

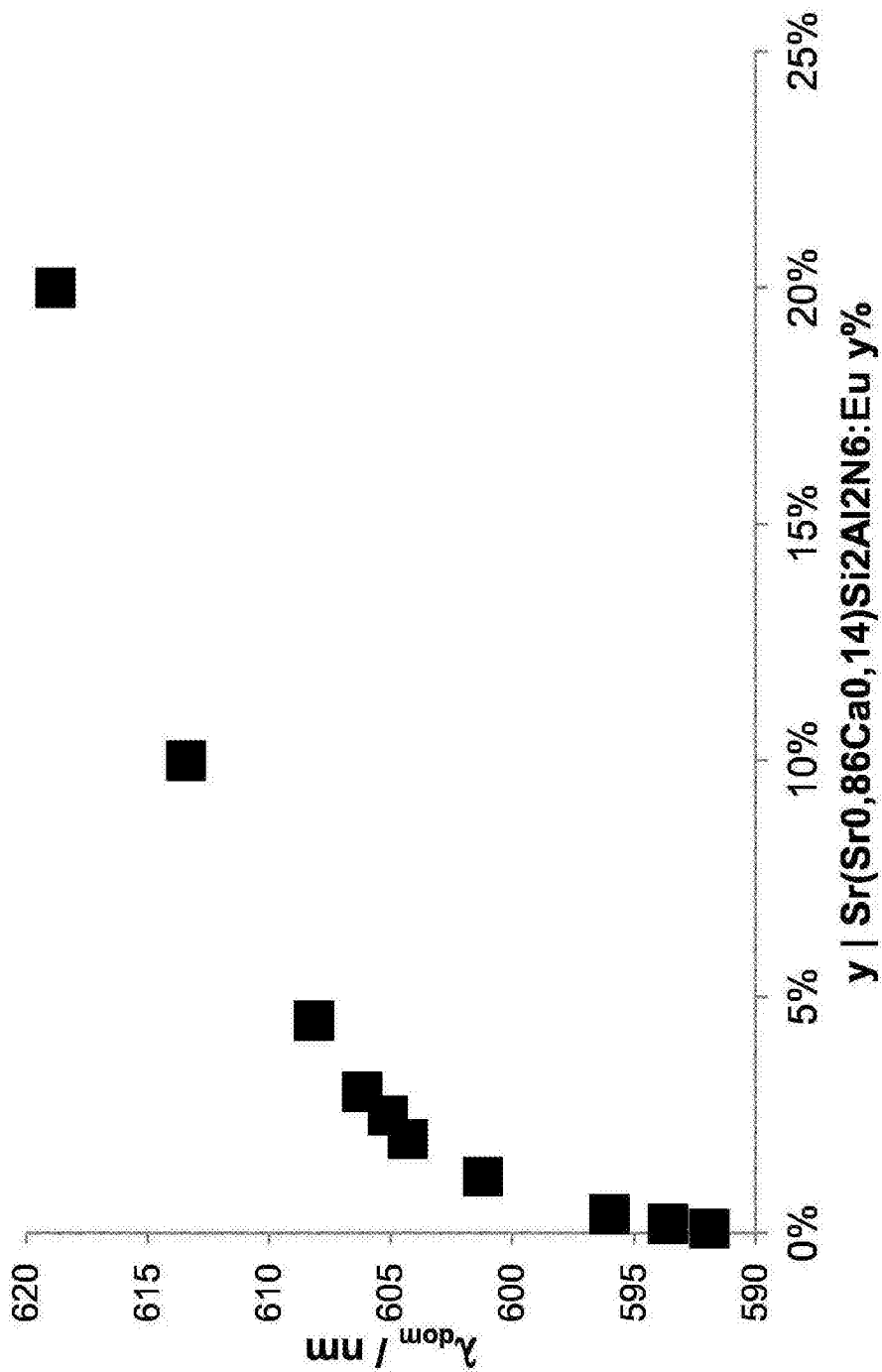


图58a

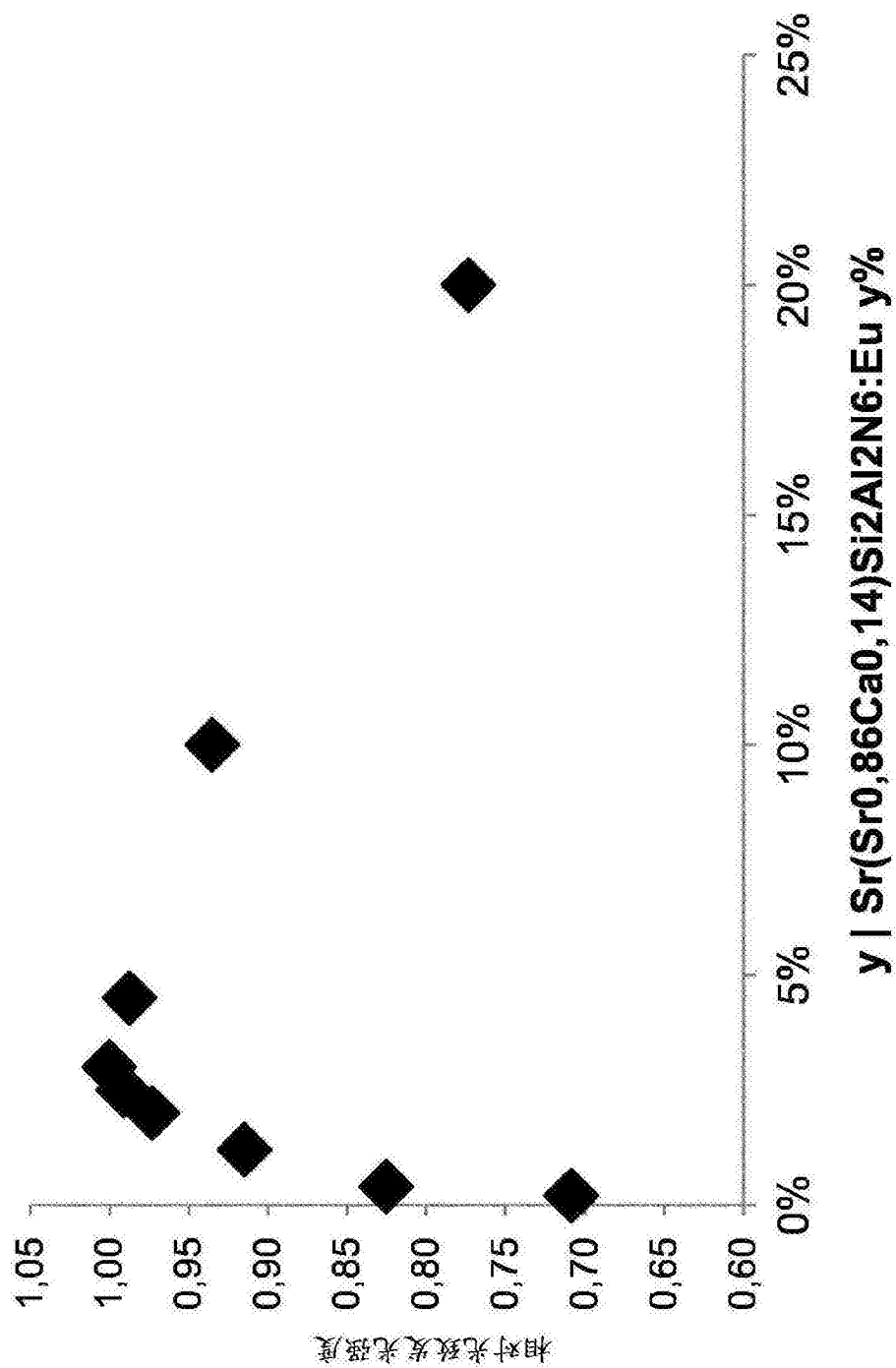


图58b

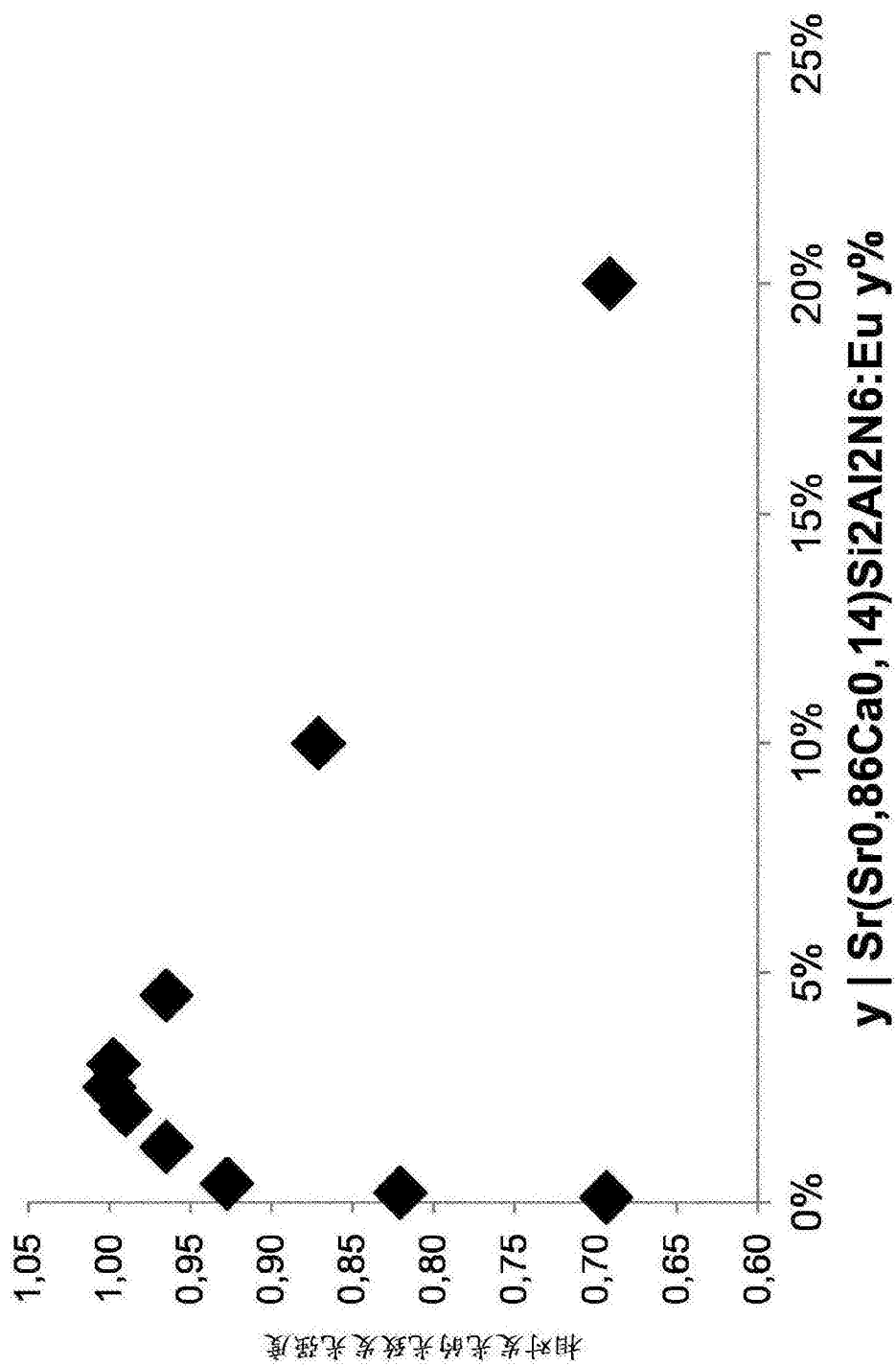


图58c

标称组成	R(450-470)	CIE-x:	CIE-y:	Vs	Idom [nm]	FWHM [nm]
$\text{Sr}_{(1-x)}(\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})_{(1-y)}\text{Cu}_{(x+y)}\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6 : 2\% \text{Eu} (x+y=0.2)$	15,6%	0,646	0,352	0,260	604,8	90,0
$\text{Sr}_{(1-x)}(\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})_{(1-y)}\text{Zn}_{(x+y)}\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6 : 2\% \text{Eu} (x+y=0.2)$	14,8%	0,648	0,350	0,275	605,4	83,2
$\text{Sr}_{(1-x)}(\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})_{(1-y)}(\text{La Li})_{(x+y)}\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6 : 2\% \text{Eu} (x+y=0.2)$	11,4%	0,640	0,353	0,183	604,5	146,0
$\text{Sr}_{(1-x)}(\text{Sr}_{0.86}\text{Ca}_{0.14})_{(1-y)}(\text{La Li})_{(x+y)}\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6 : 3\% \text{Eu} (x+y=0.04)$	10,6%	0,648	0,349	0,215	605,6	103,3
$\text{Sr}_{(1-x)}(\text{Sr}_{0.86}\text{Ca}_{0.14})_{(1-y)}\text{La}_{(x+y)}\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6 : 3\% \text{Eu} (x+y=0.2)$	10,0%	0,464	0,352	0,234	604,8	100,3

图59a

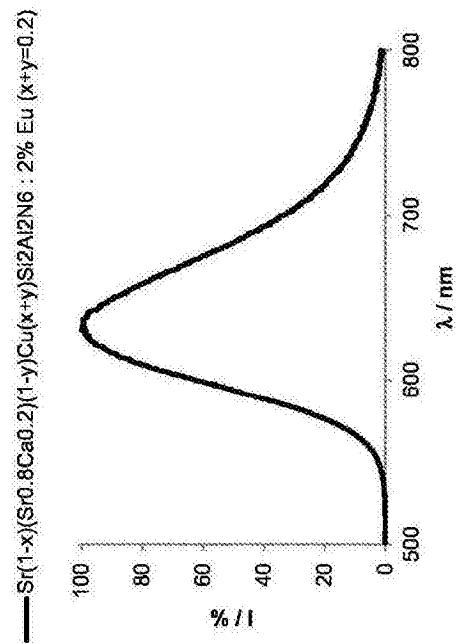


图59b

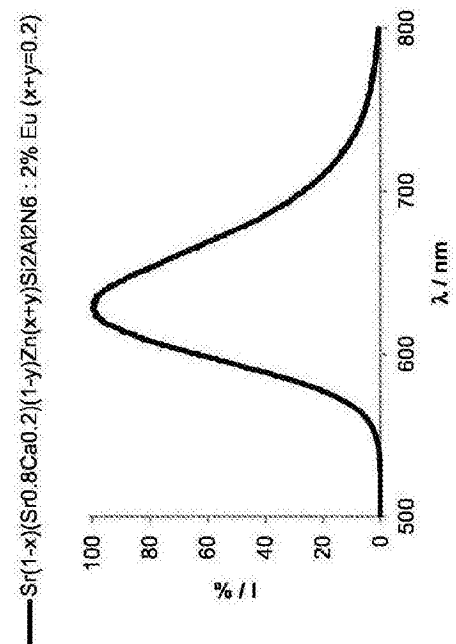


图59c

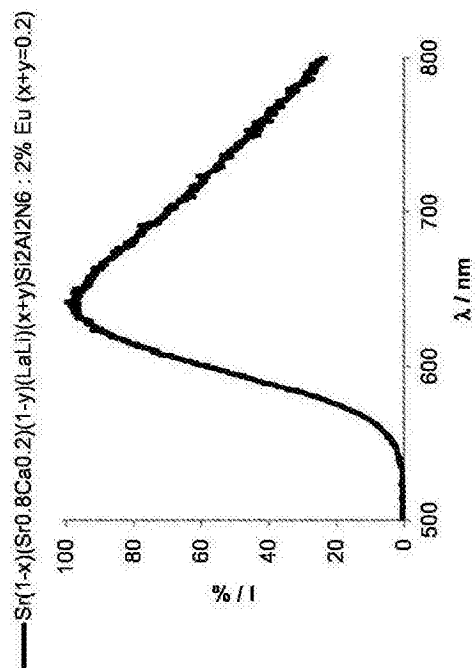


图59d

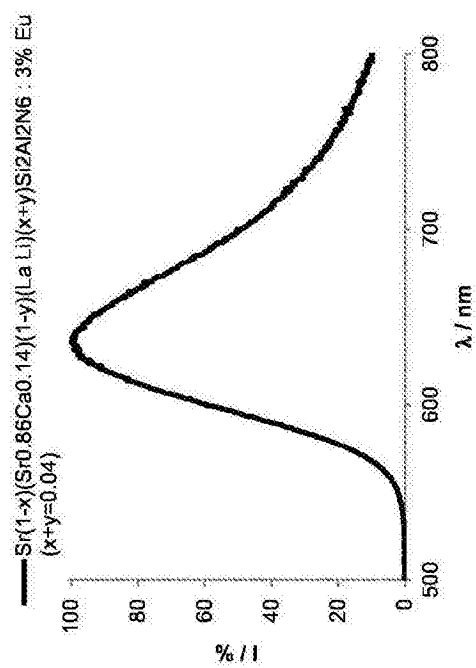


图59e

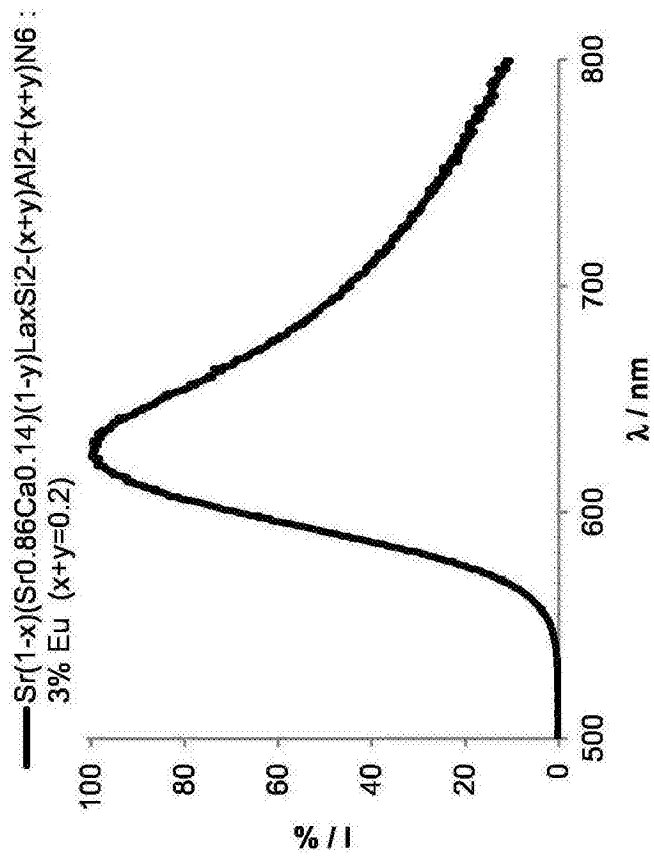


图59f

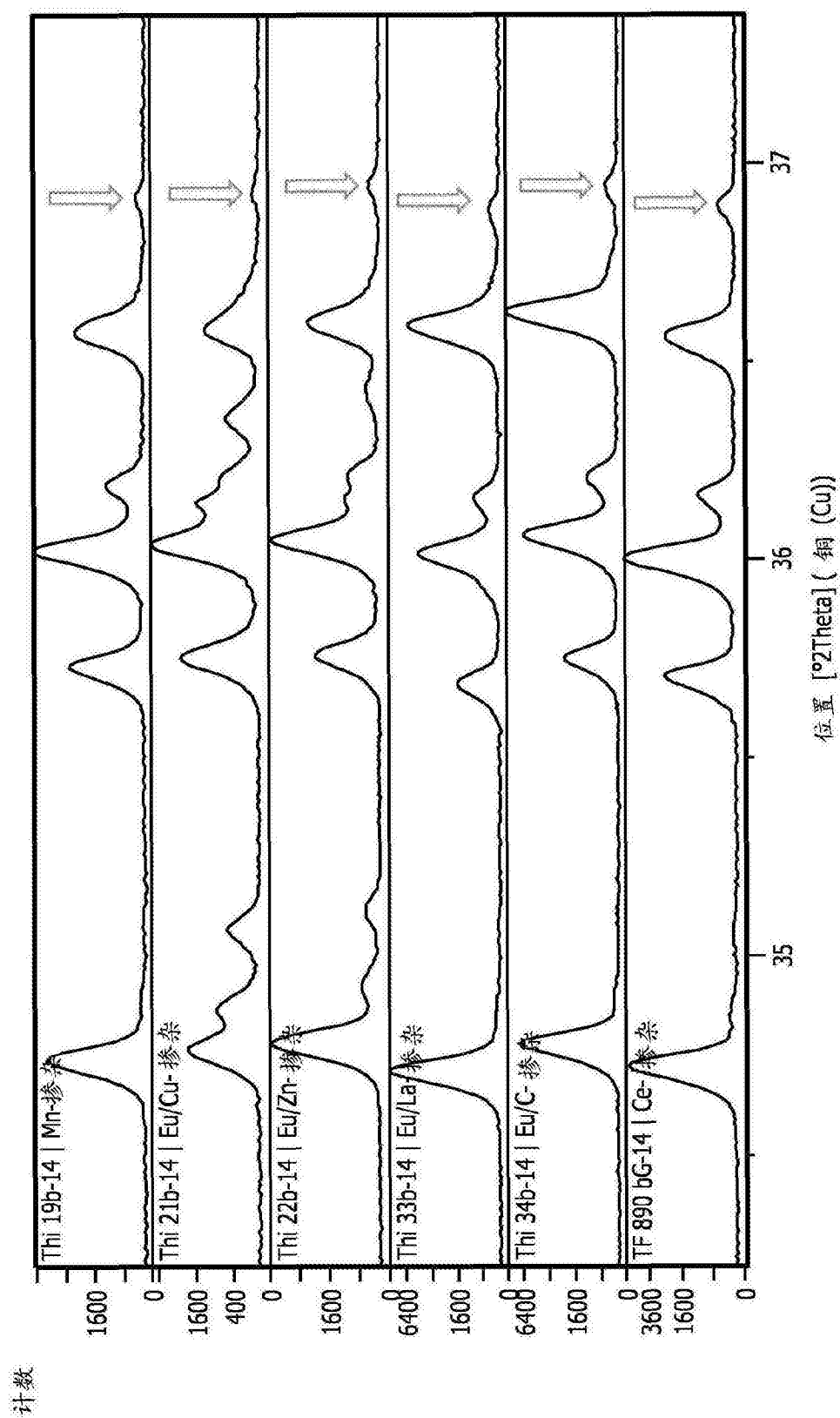


图59g

标称组成	R(450-470)	CIE-x:	CIE-y:	Vs	ldom [nm]	质心 WL [nm]	FWHM [nm]
$\text{Sr}(\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6 : 3\% \text{Eu}$	7,2%	0,653	0,346	0,275	606,4	641,1	77,6
$\text{Sr}(\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})(\text{Si}_{1.98}\text{C}_{0.02})\text{Al}_2\text{N}_6 : 3\% \text{Eu}$	7,8%	0,656	0,343	0,258	607,3	643,8	79,8
$\text{Sr}(\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})(\text{Si}_{1.60}\text{C}_{0.40})\text{Al}_2\text{N}_6 : 3\% \text{Eu}$	8,2%	0,656	0,343	0,245	607,3	646,2	83,5

图60a

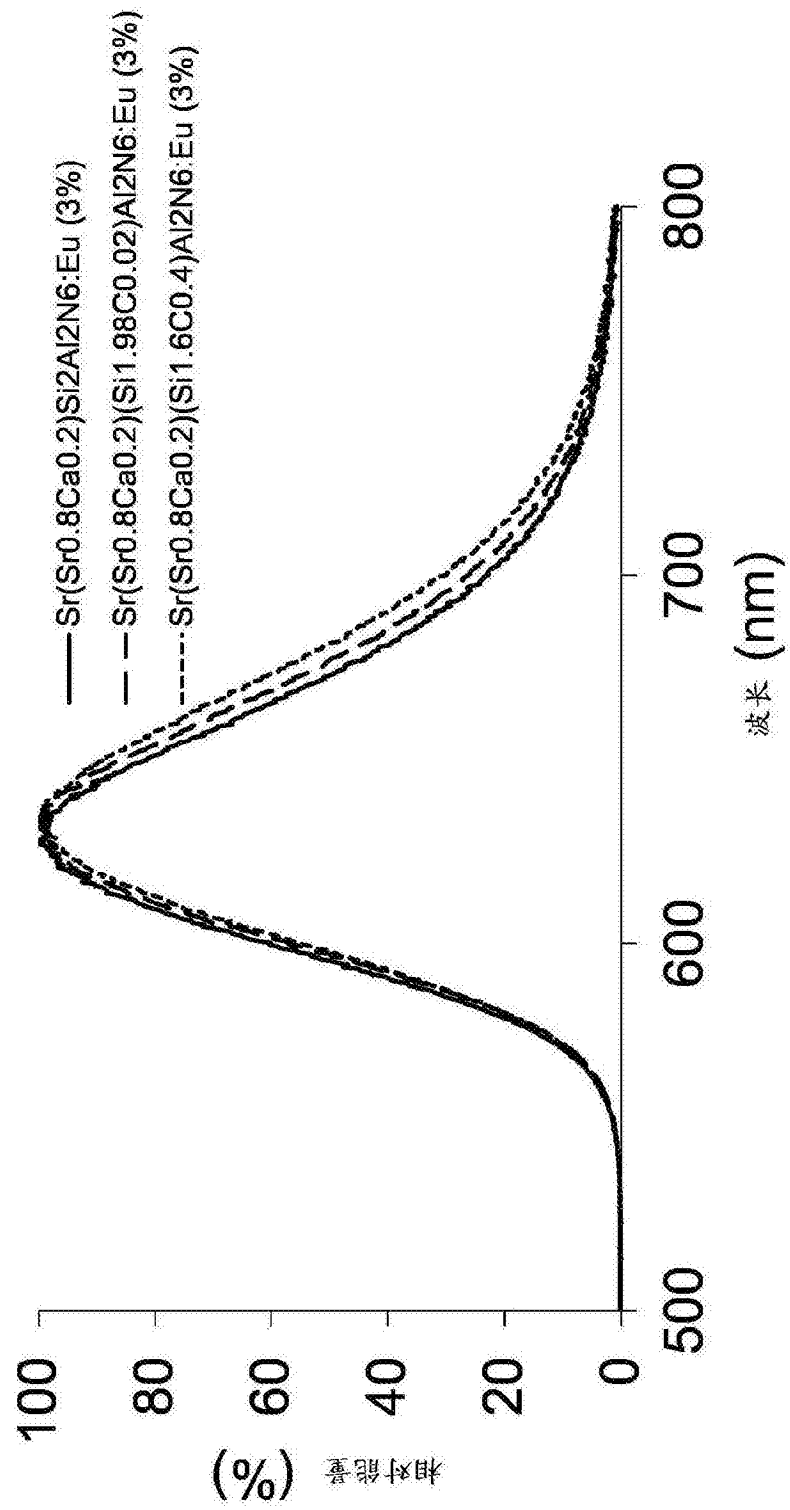


图60b

标称组成	R(450-470)	CIE-x:	CIE-y:	Vs	Idom [nm]	FWHM [nm]
$\text{Sr}(\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}(1.5\%),\text{Ce}(1.5\%),\text{Li}(1.5\%)$	13,3%	0,638	0,36	0,292	602,8	88,0
$\text{Sr}(\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Mn}(2\%)$	79,6%	0,573	0,423	0,480	590,1	85,5
$\text{Sr}(\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Ce}(1\%)$	45,2%	0,452	0,524	0,611	572,4	126,9

图61a

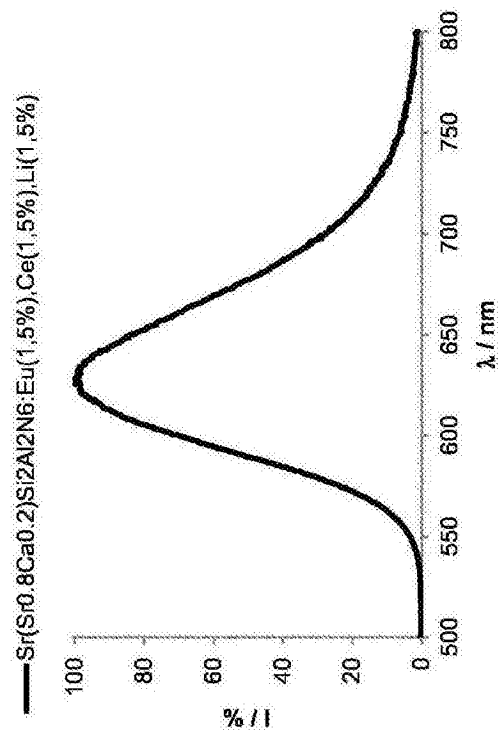


图61b

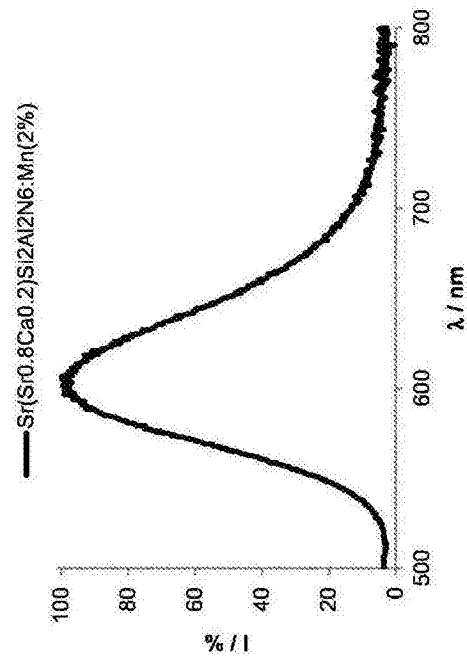


图61c

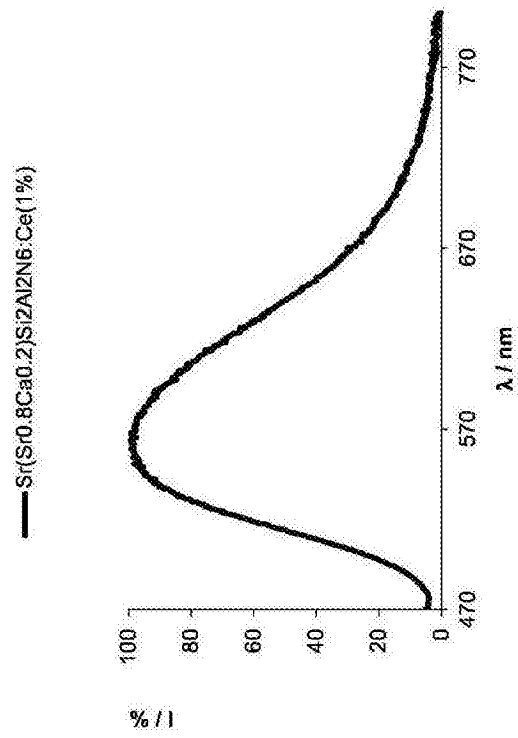


图61d

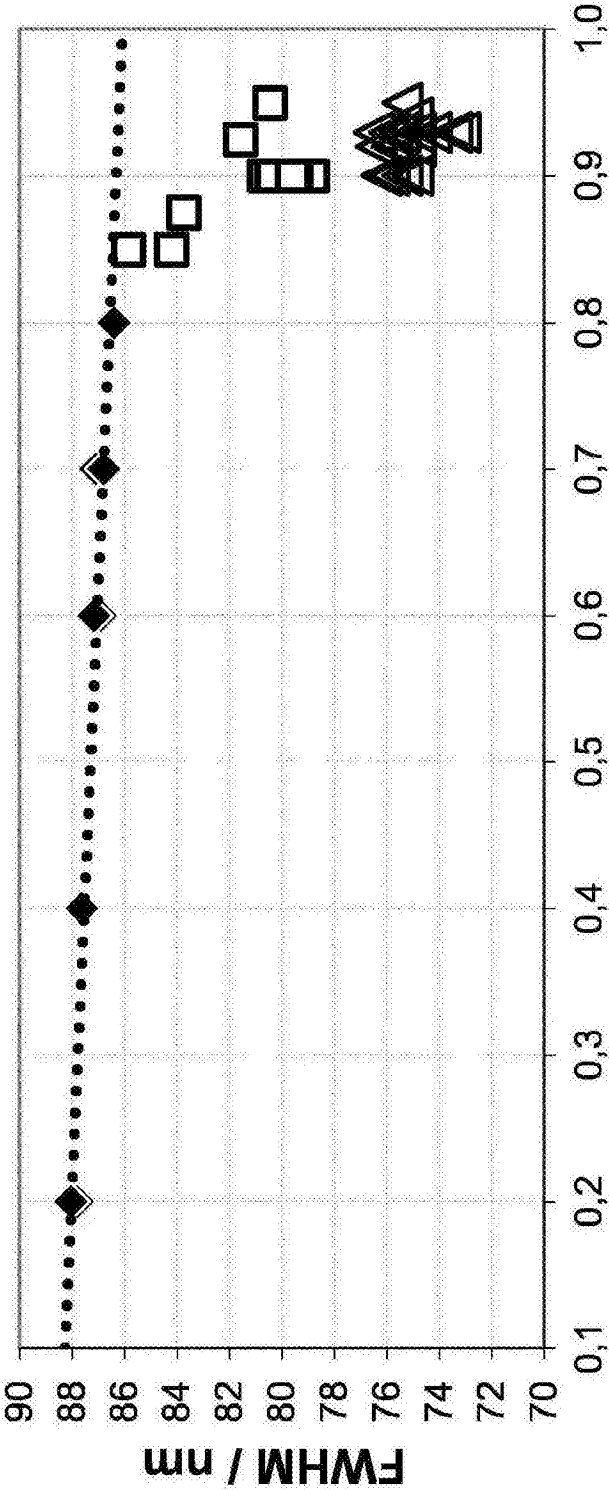


图62a

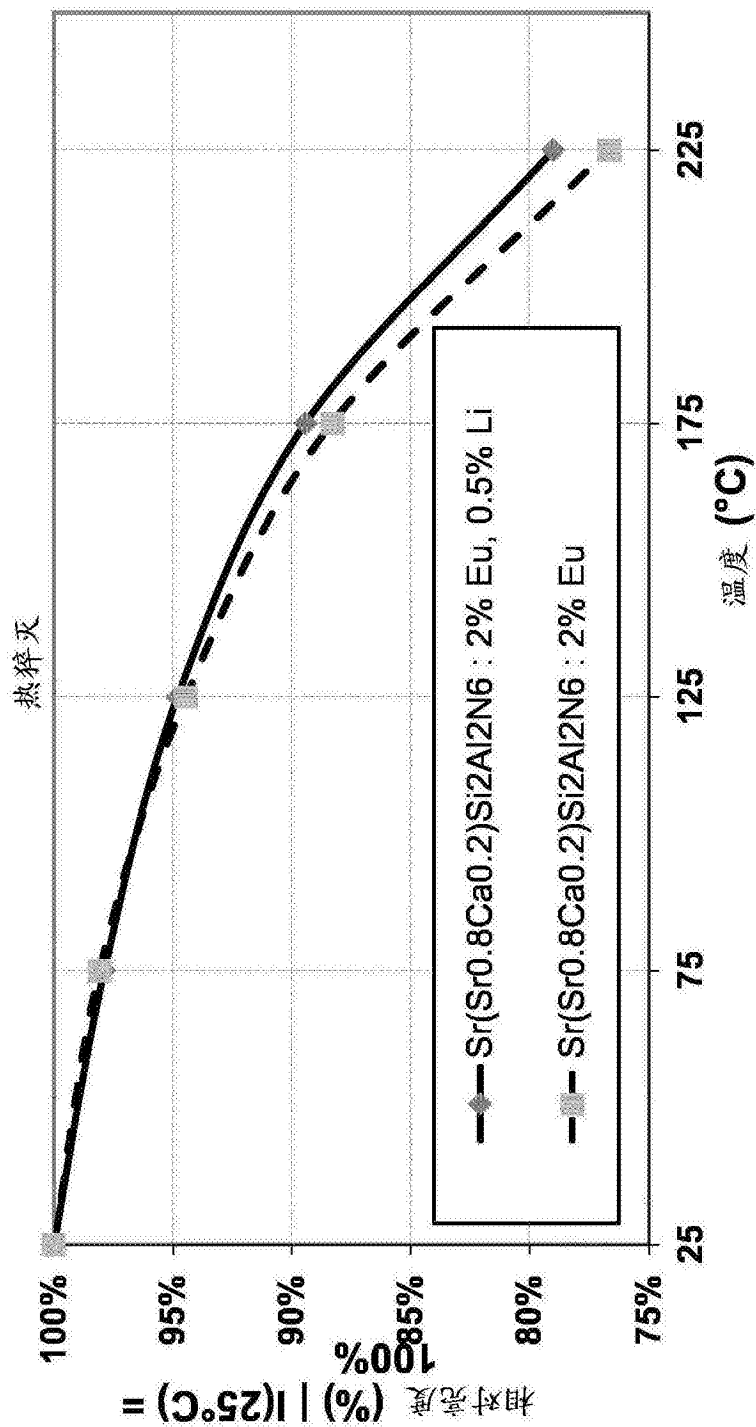


图62b

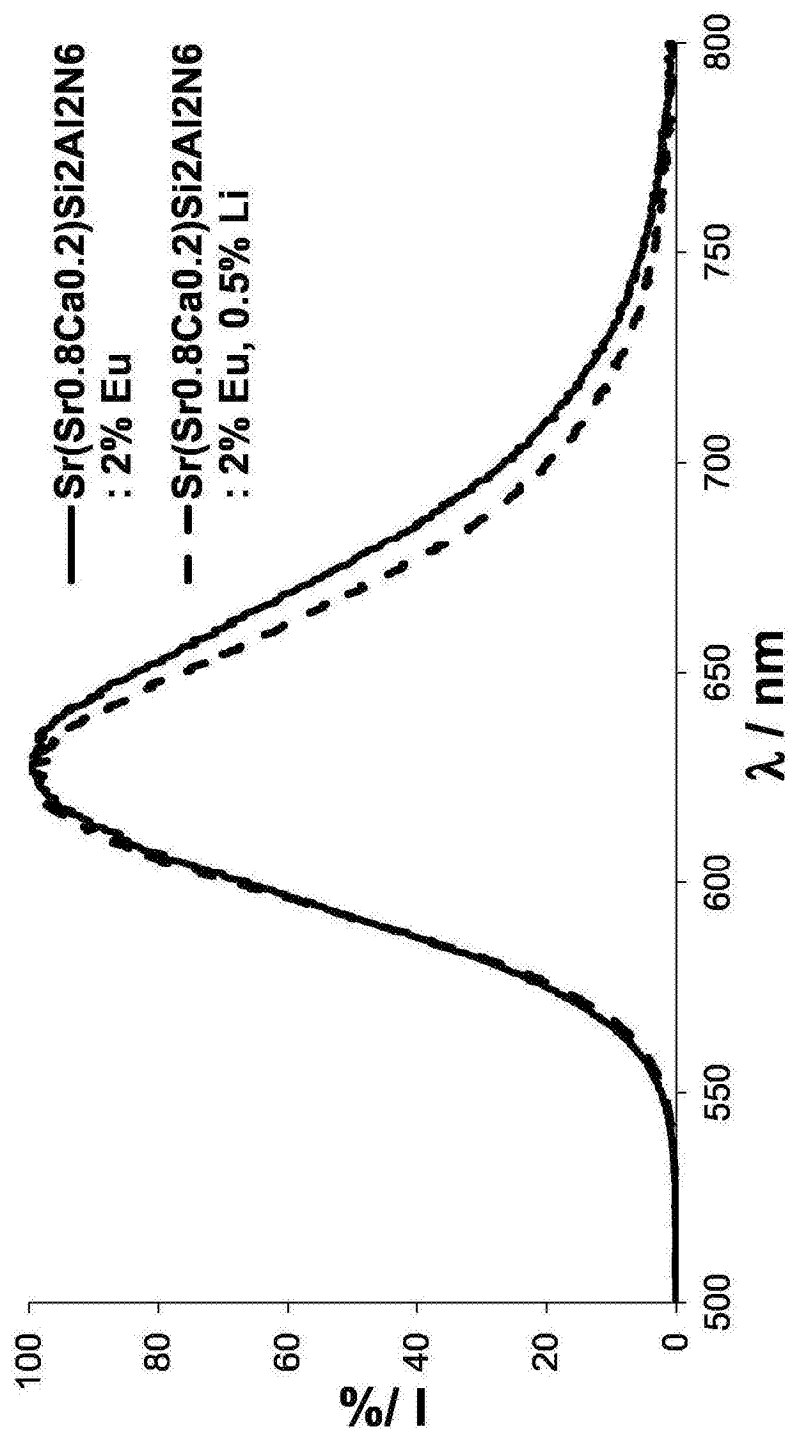


图62c

组成	相对量子效率	CIE-x:	CIE-y:	Vs	质心 WL [nm]	λ_{dom} [nm]	FWHM [nm]
$Sr(Sr_{0,8}Ca_{0,2})Si_2Al_2N_6:Eu(2\%), Li(0,5\%)$	107%	0,645	0,353	0,304	637,1	604,6	77,4
$Sr(Sr_{0,8}Ca_{0,2})Si_2Al_2N_6:Eu(2\%)$	100%	0,644	0,355	0,284	641,0	604,1	84,5

图62d

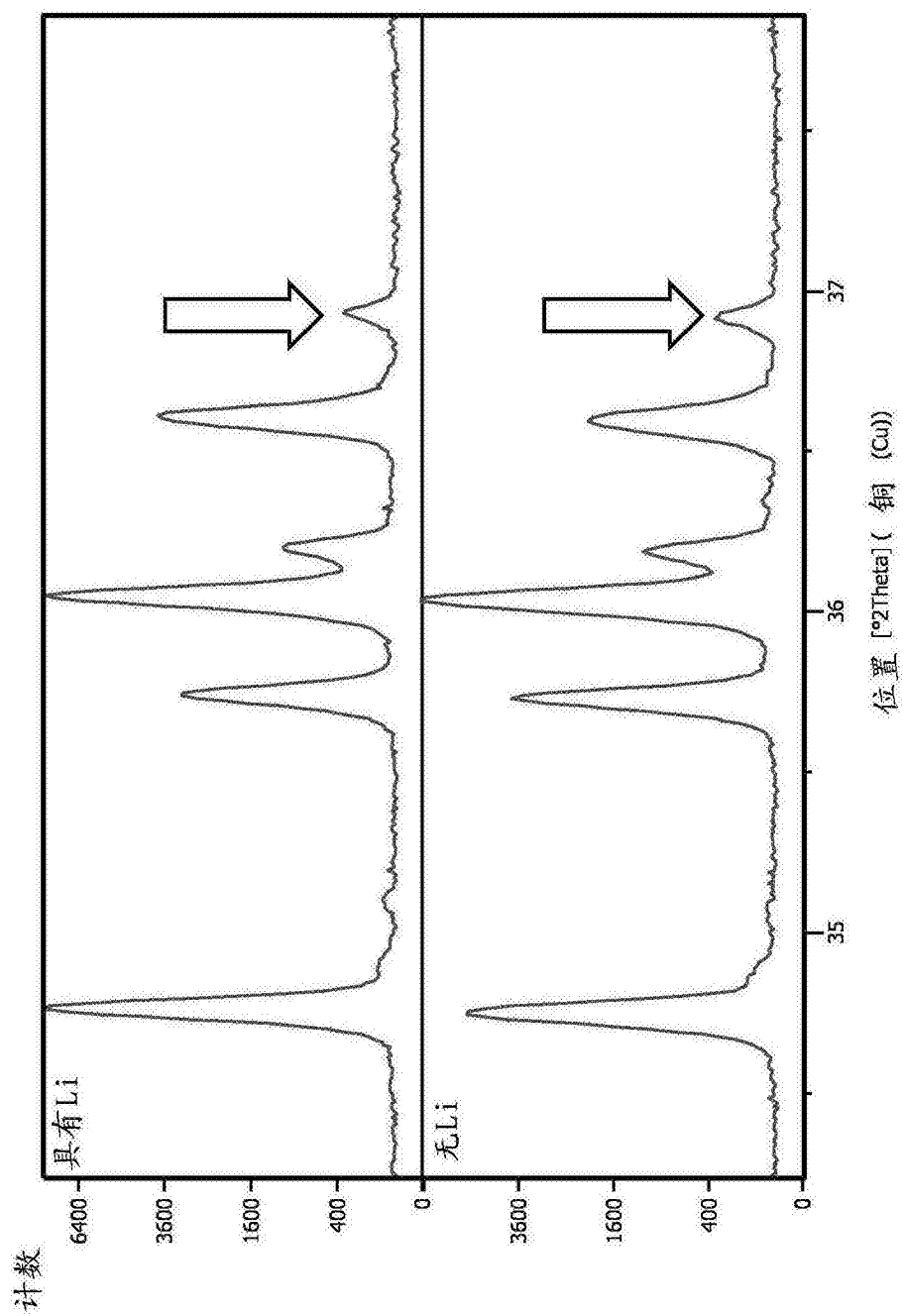


图62e

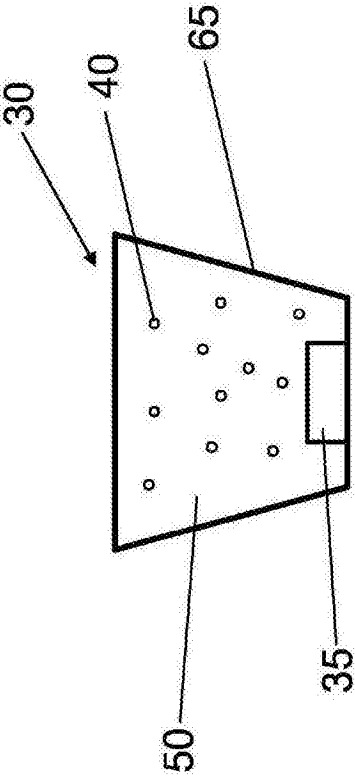


图63

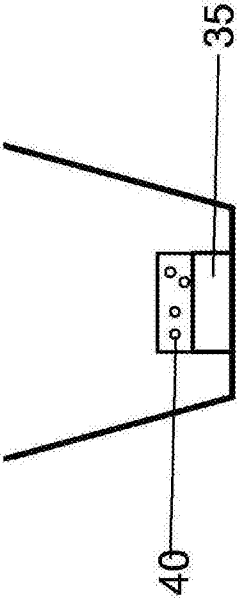


图64

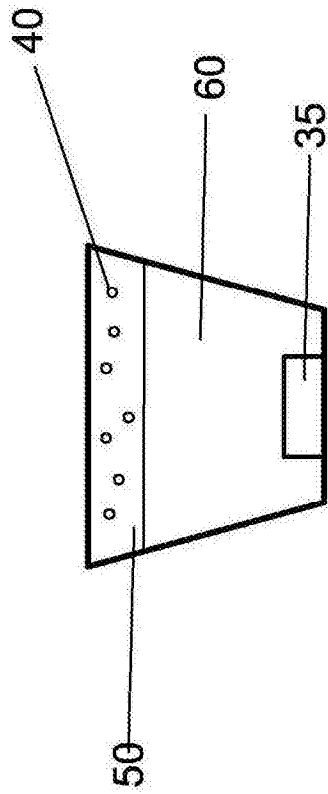


图65

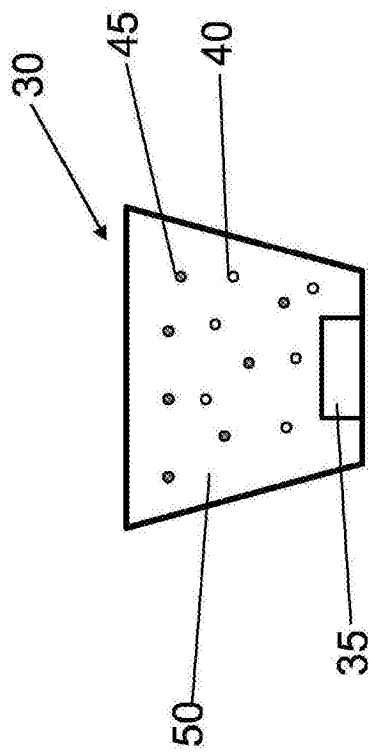


图66

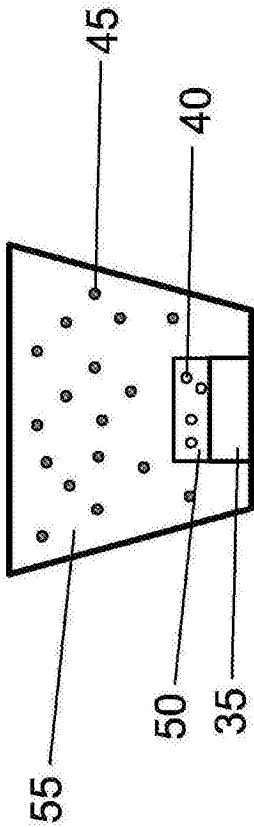


图67

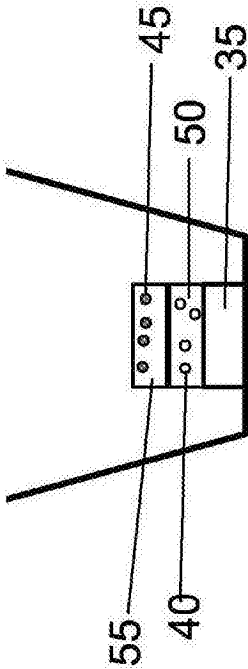


图68a

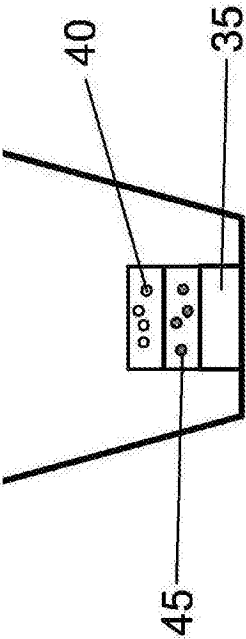


图68b

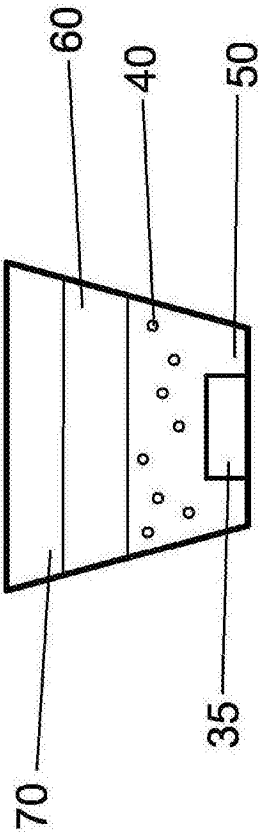


图69

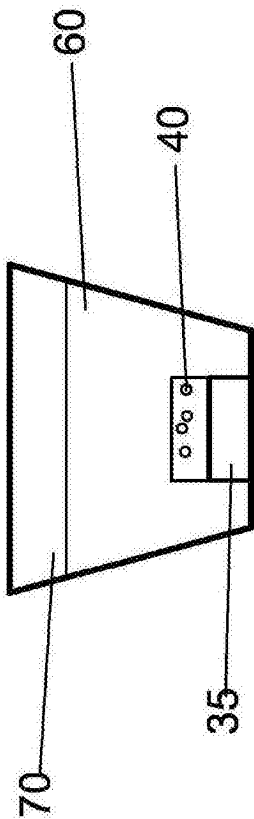


图70

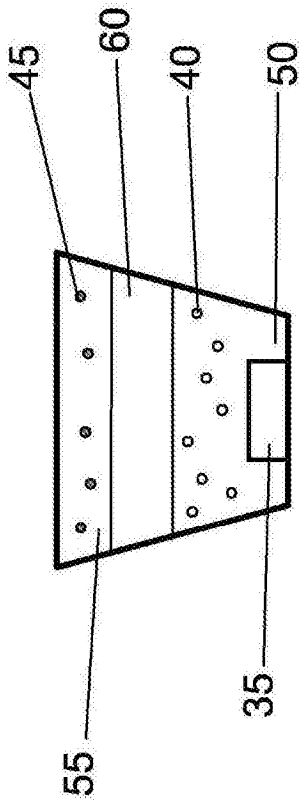


图71

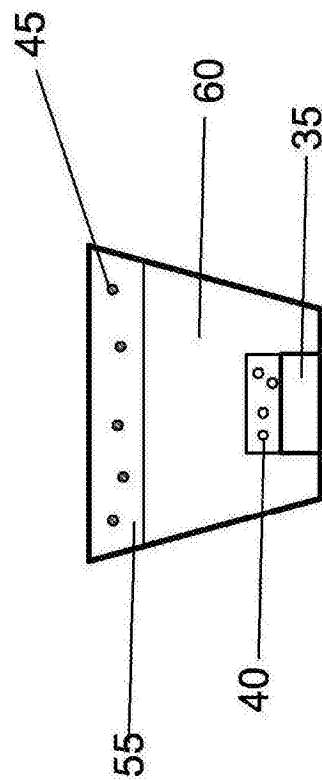


图72

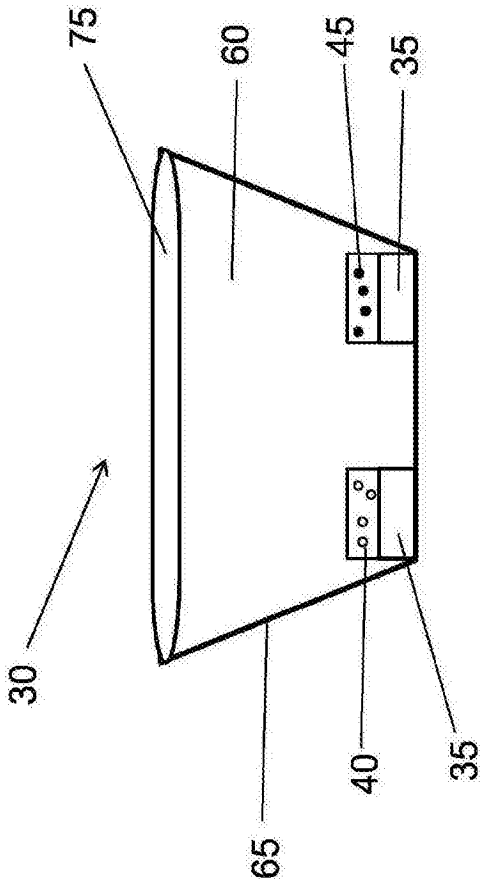


图73a

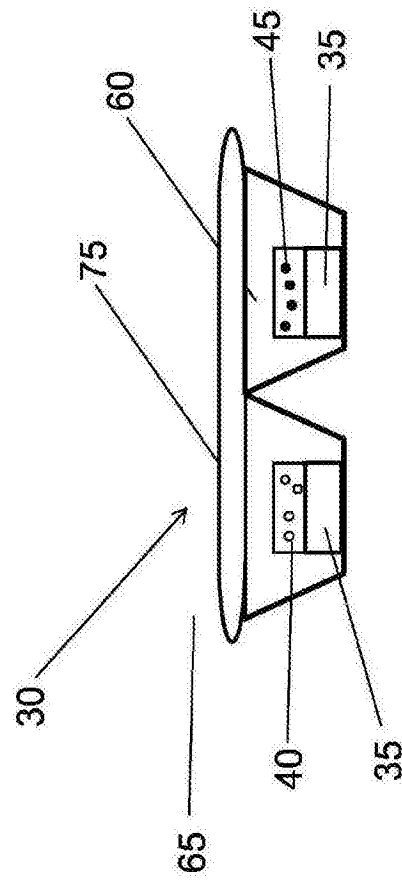


图73b

编号	$\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlSiN}_3\text{:Eu}_y$		m / g											色度坐标	
	y	x	Ca_3N_2	Sr_3N_2	AlF_3	SrF_2	BaF_2	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	LiBF_4	Si_3N_4	AlN	Eu_2O_3	CIE x	CIE y	
1	0.6%	0.8	2,746	21,552	0.875	0.436	0	0	0	12,993	11,104	0.293	0.632	0.365	
2	0.6%	0.8	2,730	21,428	0.290	1,301	0	0	0	12,918	11,040	0.292	0.632	0.365	
3	0.6%	0.8	2,729	21,416	0.232	1,387	0	0	0	12,911	11,034	0.292	0.634	0.364	
4	0.6%	0.8	2,748	21,564	0.934	0,349	0	0	0	13,000	11,111	0.294	0.632	0.365	
5	0.6%	0.8	2,738	21,492	1,163	0	0	0	0	12,957	11,357	0.293	0.631	0.366	
6	0.6%	0.8	2,646	20,769	1,124	1,682	0	0	0	12,521	10,975	0.283	0.631	0.366	
7	0.6%	0.8	2,574	20,202	1,641	2,454	0	0	0	12,179	10,676	0.275	0.633	0.364	
8	0.6%	0.8	2,506	19,665	2,129	3,185	0	0	0	11,855	10,392	0.268	0.632	0.364	
9	0.6%	0.8	2,731	21,434	0	0	0	0	1.295	12,922	11,326	0.292	0.635	0.363	
10	0.6%	0.8	2,735	21,463	0.581	0	0	0	0.648	12,939	11,342	0.292	0.633	0.364	
11	0.6%	0.8	2,719	21,340	0.000	0.864	0	0	0.645	12,865	11,277	0.290	0.634	0.364	
12	0.6%	0.8	2,725	21,389	0.387	0.578	0	0	0.432	12,895	11,303	0.291	0.633	0.364	
13	0.6%	0.8	2,671	20,961	0	0	2,369	0	0	12,637	11,077	0.285	0.633	0.364	
14	0.6%	0.8	2,704	21,223	0.574	0	1,199	0	0	12,795	11,215	0.289	0.631	0.366	
15	0.6%	0.8	2,689	21,103	0.000	0.857	1,193	0	0	12,722	11,152	0.287	0.630	0.367	
16	0.6%	0.8	2,701	21,195	0.000	0	1,198	0	0.640	12,778	11,200	0.289	0.636	0.361	
17	0.4%	0.6	5,741	16,896	0.305	1,368	0	0	0	13,581	11,905	0.204	0.636	0.360	
18	0.4%	0.6	5,738	16,886	0.244	1,458	0	0	0	13,573	11,897	0.204	0.635	0.361	
19	0.4%	0.6	5,776	16,999	0.920	0,459	0	0	0	13,664	11,977	0.206	0.637	0.359	
20	0.4%	0.6	5,779	17,009	0.982	0,367	0	0	0	13,672	11,984	0.206	0.638	0.358	
21	0.4%	0.6	5,793	17,046	0.000	0	0	0	1.239	13,703	12,011	0.206	0.636	0.359	
22	0.4%	0.6	5,793	17,049	0.615	0	0	0	0.620	13,704	12,012	0.206	0.640	0.356	
23	0.4%	0.6	5,758	16,946	0	0.915	0	0	0.616	13,621	11,940	0.205	0.639	0.357	
24	0.4%	0.6	5,785	17,025	0	0	0	0.619	0.686	13,685	11,995	0.206	0.642	0.354	

图74

25	0.4%	0.6	5,747	16,913	0	1,205	0	0.418	0	13,595	11,917	0.206	0.639	0.358
26	0.4%	0.6	5,737	16,885	0	1,458	0	0.245	0	13,573	11,897	0.204	0.639	0.358
27	0.4%	0.6	5,782	17,017	0	0	0	0.421	0.905	13,679	11,990	0.206	0.640	0.356
28	0.4%	0.6	5,780	17,011	0	0	0	0.247	1,096	13,674	11,986	0.206	0.640	0.356
29	0.4%	0.6	5,793	17,050	0.809	0	0	0.421	0	13,707	12,013	0.206	0.639	0.357
30	0.4%	0.6	5,793	17,049	0.984	0	0	0.248	0	13,707	12,013	0.206	0.639	0.358
31	0.4%	0.6	5,770	16,980	0.408	0.611	0	0.411	0	13,651	11,964	0.205	0.639	0.358
32	0.4%	0.6	5,725	17,196	0.486	0.728	0	0.245	0	13,545	11,871	0.204	0.639	0.358
33	0.4%	0.6	5,704	17,134	0.906	0.606	0	0.122	0	13,496	11,828	0.203	0.636	0.360
34	0.4%	0.6	5,753	17,280	0.000	1,100	0	0.123	0	13,611	11,929	0.205	0.637	0.360
35	0.4%	0.6	5,793	17,049	1,107	0.000	0	0.124	0	13,707	12,013	0.206	0.638	0.358
36	0.4%	0.6	5,722	17,186	0.818	0.548	0	0.122	0	13,537	11,864	0.204	0.638	0.359
37	0.8%	0.8	2,791	21,907	0.119	0	0	0	0	13,209	11,577	0.398	0.634	0.364
38	1.0%	0.8	2,786	21,863	0.118	0	0	0	0	13,183	11,554	0.496	0.638	0.360
39	1.2%	0.8	2,780	21,820	0.118	0	0	0	0	13,157	11,531	0.594	0.641	0.357
40	1.2%	0.9	1,354	23,908	0.115	0	0	0	0	12,814	11,230	0.579	0.633	0.366
41	1.2%	0.875	1,704	23,397	0.116	0	0	0	0	12,898	11,304	0.582	0.636	0.362
42	1.2%	0.85	2,058	22,878	0.117	0	0	0	0	12,983	11,378	0.586	0.640	0.358
43	1.2%	0.825	2,417	22,353	0.117	0	0	0	0	13,069	11,454	0.590	0.642	0.356
44	1.2%	0.925	1,009	24,413	0.114	0	0	0	0	12,731	11,158	0.575	0.628	0.370
45	1.2%	0.95	0,668	24,912	0.114	0	0	0	0	12,649	11,086	0.571	0.626	0.372
46	1.5%	0.8	2,772	21,756	0.118	0	0	0	0	13,118	11,497	0.740	0.645	0.353
47	2.0%	0.8	2,759	21,649	0.117	0	0	0	0	13,053	11,440	0.982	0.654	0.345
48	0.5%	0.7	8,632	39,518	0.244	0	0	0	0	27,227	23,866	0.512	0.635	0.364
49	0.6%	0.8	5,594	43,903	0.238	0	0	0	0	26,468	23,200	0.598	0.638	0.361
50	0.5%	0.7	8,632	39,518	0.244	0	0	0	0	27,227	23,866	0.512	0.632	0.366

图74

51	0,6%	0,8	5,594	43,903	0,238	0	0	0	0	0	26,486	23,200	0,598	0,628	0,371
52	0,5%	0,8	5,600	43,947	0,238	0	0	0	0	0	26,494	23,223	0,499	0,624	0,375
53	0,6%	0,9	2,724	48,097	0,231	0	0	0	0	0	25,774	22,592	0,582	0,622	0,377
54	0,7%	0,9	2,721	48,050	0,231	0	0	0	0	0	25,749	22,570	0,678	0,624	0,375
55	0,8%	0,9	2,719	48,004	0,231	0	0	0	0	0	25,724	22,548	0,774	0,626	0,372
56	1,0%	0,9	2,713	47,911	0,231	0	0	0	0	0	25,674	22,505	0,966	0,635	0,364
57	1,2%	0,9	2,708	47,818	0,230	0	0	0	0	0	25,625	22,461	1,157	0,637	0,362
58	0,6%	0,85	4,140	46,028	0,235	0	0	0	0	0	26,116	22,892	0,590	0,624	0,374
59	0,9%	0,9	2,716	47,957	0,231	0	0	0	0	0	25,699	22,527	0,870	0,629	0,370
60	1,2%	0,95	1,337	49,826	0,227	0	0	0	0	0	25,295	22,173	1,142	0,631	0,368

图74

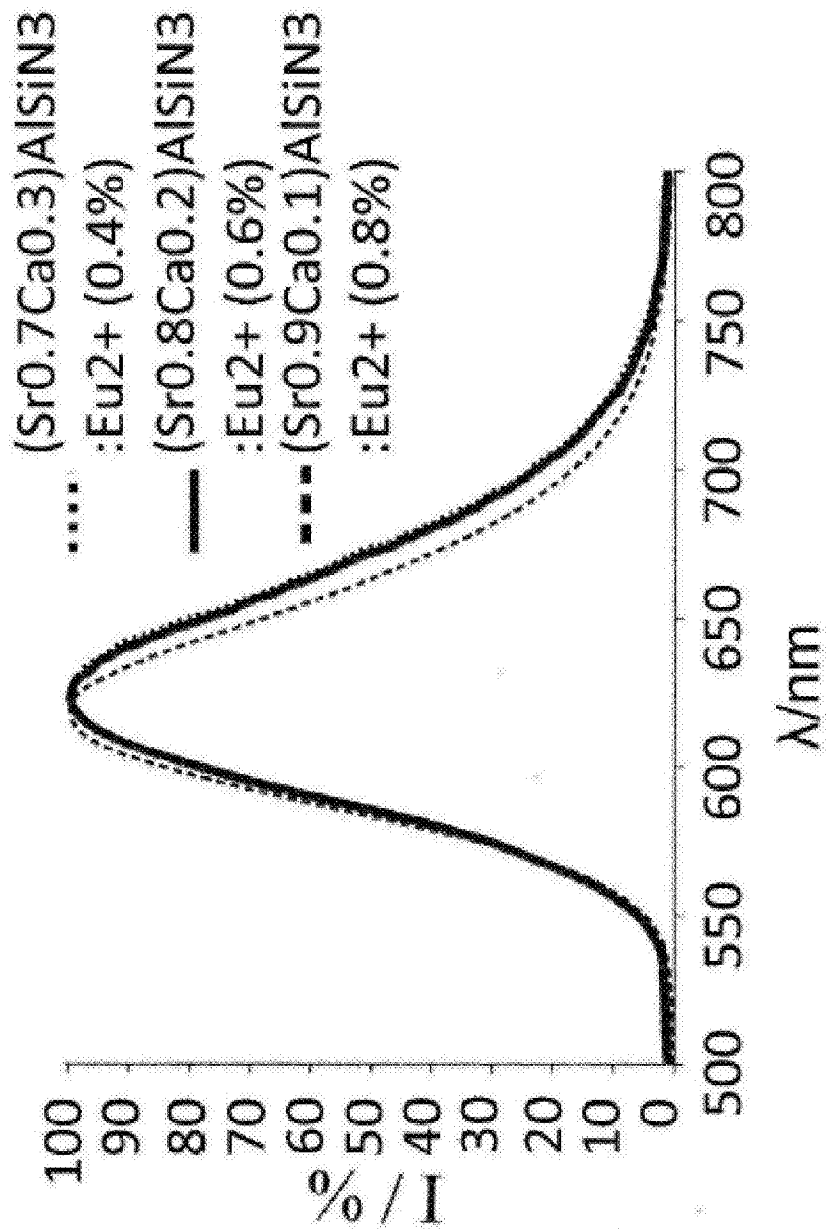


图75

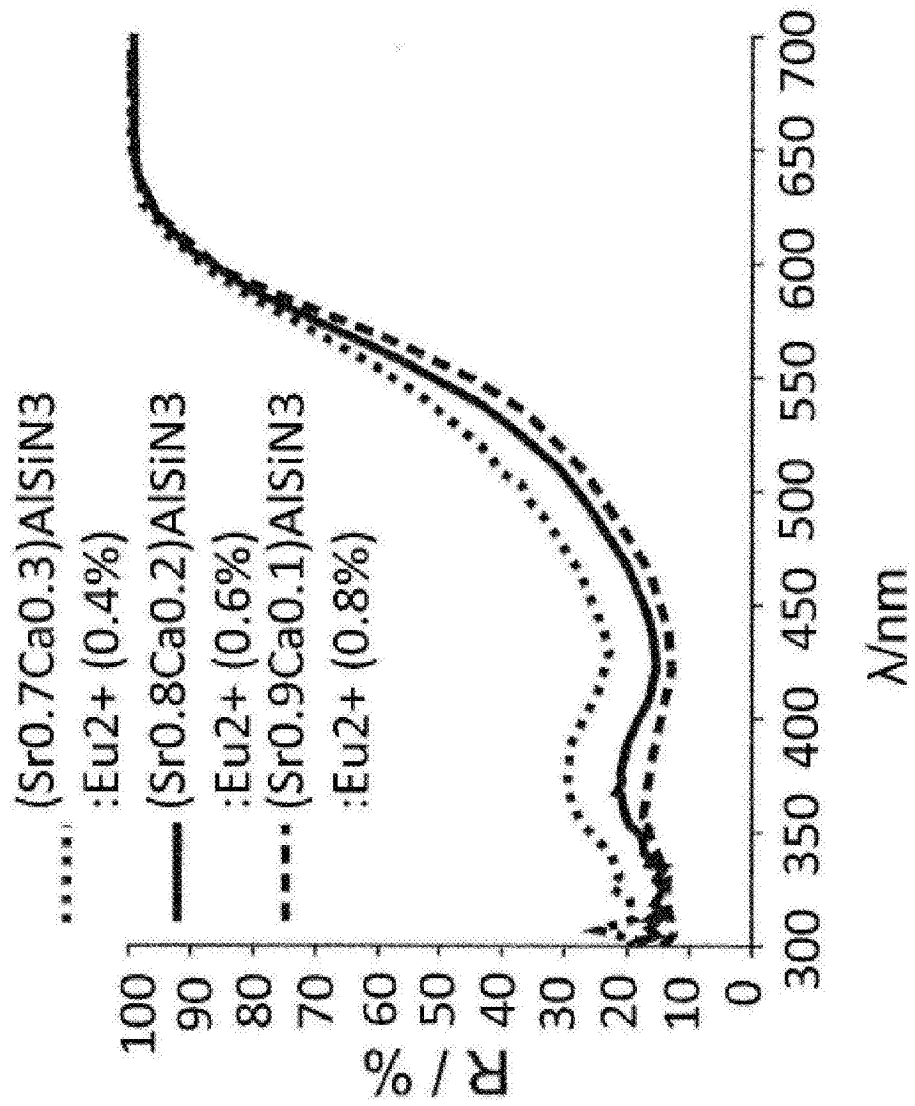


图76

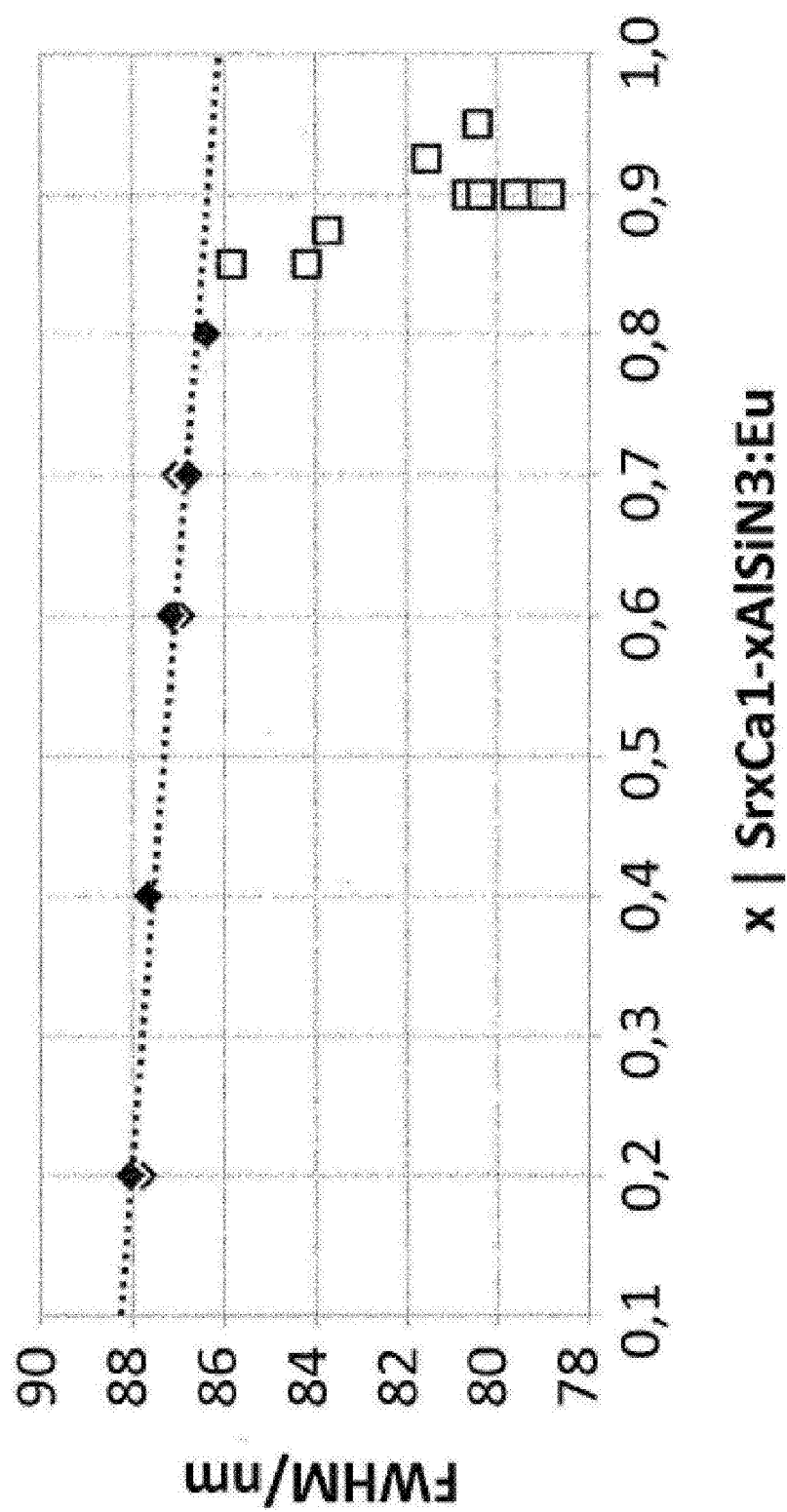


图77

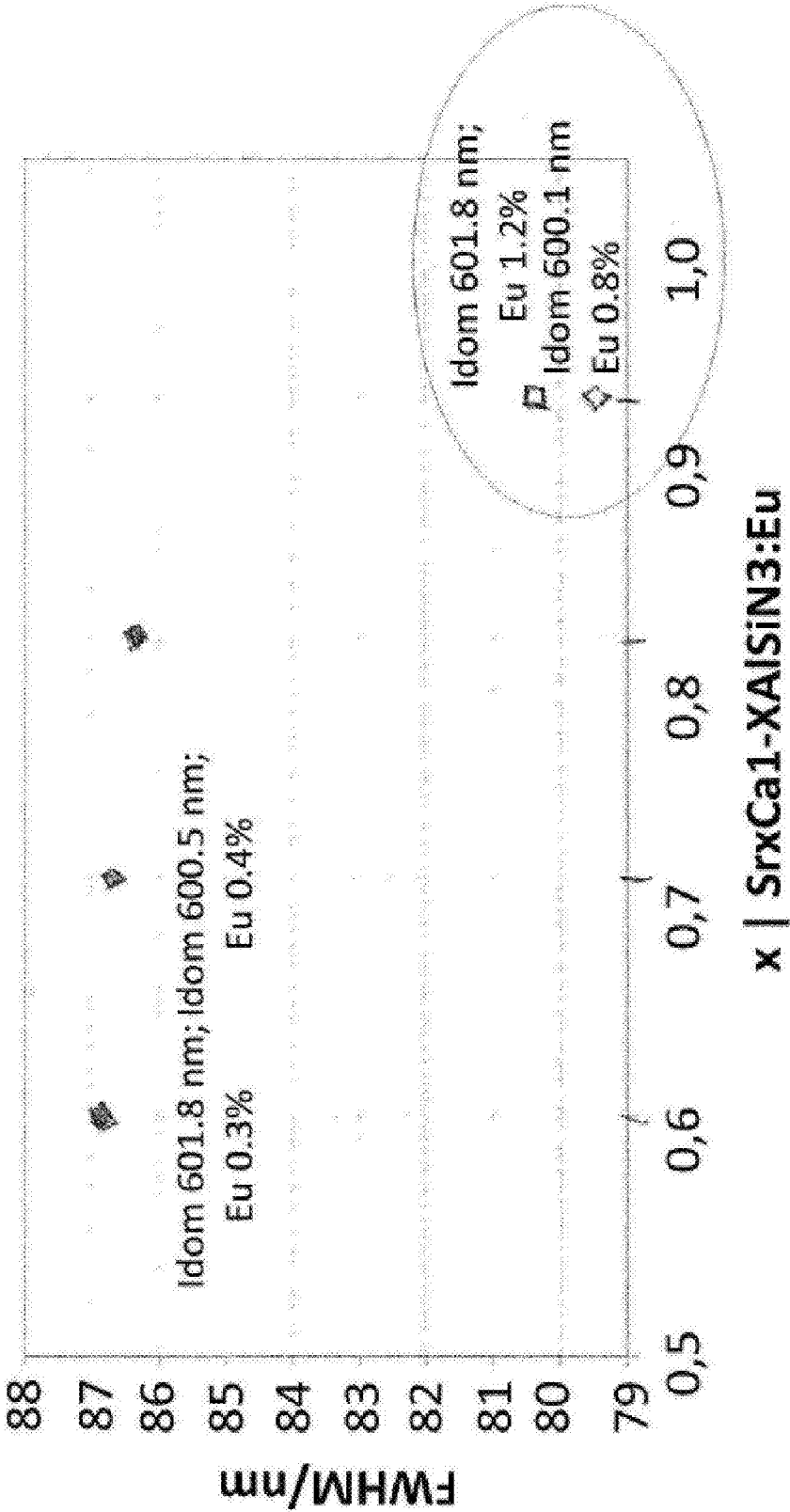


图78

	x	y	ldom/nm	FWHM/nm	QI	QE	LER	B
(Sr0.7Ca0.3)AlSiN3:Eu (0.4%)	0.628	0.37	600.5	86.7	100%	100%	100%	100%
(Sr0.8Ca0.2)AlSiN3:Eu (0.6%)	0.628	0.371	600.3	86.5	99%	110%	101%	111%
(Sr0.9Ca0.1)AlSiN3:Eu (0.8%)	0.626	0.372	600.1	79.5	99%	113%	110%	125%

图79

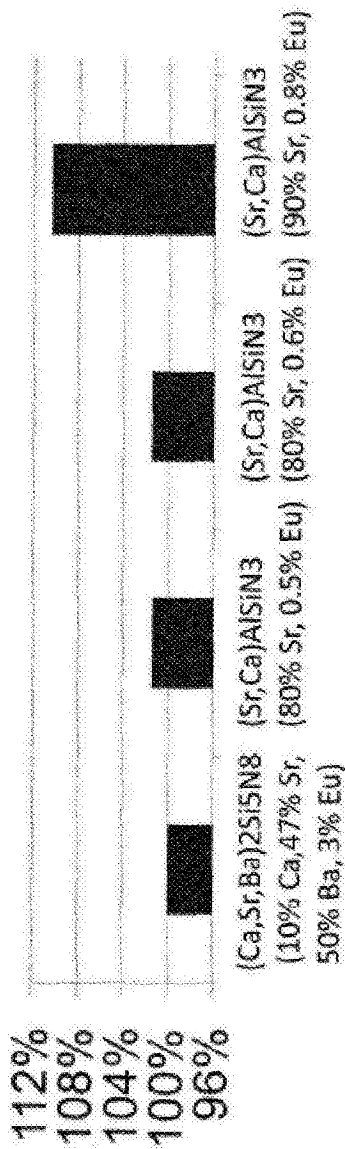


图80

G	R	Idom/nm	c	v	CIE x	Cie y	CCT/K	CRI	E
(Lu,Ce)3(Al,Ga)5012 (25% Ga, 2.5% Ce)	(Ca,Sr,Ba)2Si5N8 (10% Ca, 47% Sr, 50% Ba, 3% Eu)	601,5	15,50%	4,45:1	0,461	0,408	2669	79	100,00%
(Lu,Ce)3(Al,Ga)5012 (25% Ga, 2.5% Ce)	(Sr,Ca)AlSiN3 (80% Sr, 0.5% Eu)	599,4	18,00%	2,5:1	0,459	0,416	2754	80	101,40%
(Lu,Ce)3(Al,Ga)5012 (25% Ga, 2.5% Ce)	(Sr,Ca)AlSiN3 (80% Sr, 0.6% Eu)	600,3	16,80%	2,6:1	0,461	0,408	2655	81	101,50%
(Lu,Ce)3(Al,Ga)5012 (25% Ga, 2.5% Ce)	(Sr,Ca)AlSiN3 (90% Sr, 0.8% Eu)	600,1	16,70%	3,7:1	0,462	0,411	2681	79	110,40%

图81

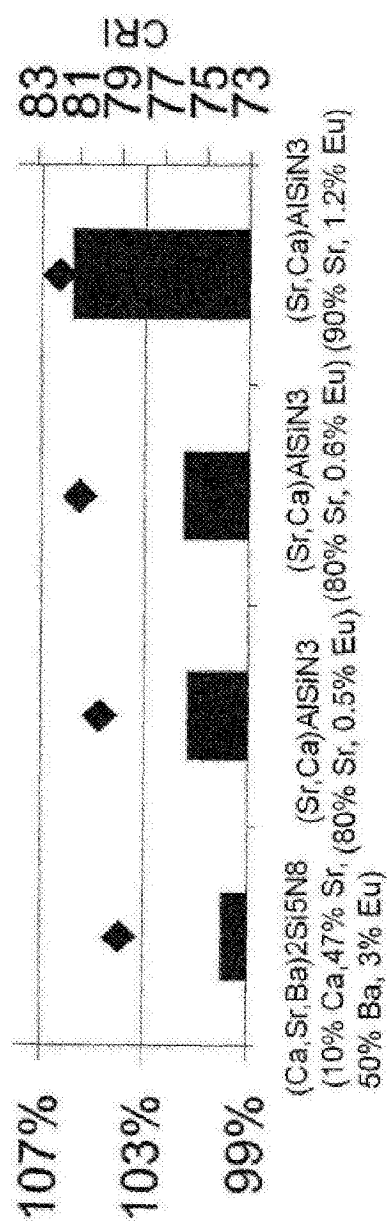


图82

G	R	Idom/nm	c	v	CIE x	CIE y	CCT/K	CRI	E
(Lu,Ce)3(Al,Ga)5012 (25% Ga, 2.5% Ce)	(Ca,Sr,Ba)2Si5N8 (10% Ca, 47% Sr, 50% Ba, 3% Eu)	601.5	15.50%	4.45:1	0.461	0.408	2669	79	100.00%
(Lu,Ce)3(Al,Ga)5012 (25% Ga, 2.5% Ce)	(Sr,Ca)AlSiN3 (80% Sr, 0.5% Eu)	599.4	18.00%	2.5:1	0.459	0.416	2754	80	101.40%
(Lu,Ce)3(Al,Ga)5012 (25% Ga, 2.5% Ce)	(Sr,Ca)AlSiN3 (80% Sr, 0.6% Eu)	600.3	16.80%	2.6:1	0.461	0.408	2655	81	101.50%
(Lu,Ce)3(Al,Ga)5012 (25% Ga, 2.5% Ce)	(Sr,Ca)AlSiN3 (90% Sr, 1.2% Eu)	602.4	16.50%	5.5:1	0.462	0.408	2649	82	105.80%

图 83

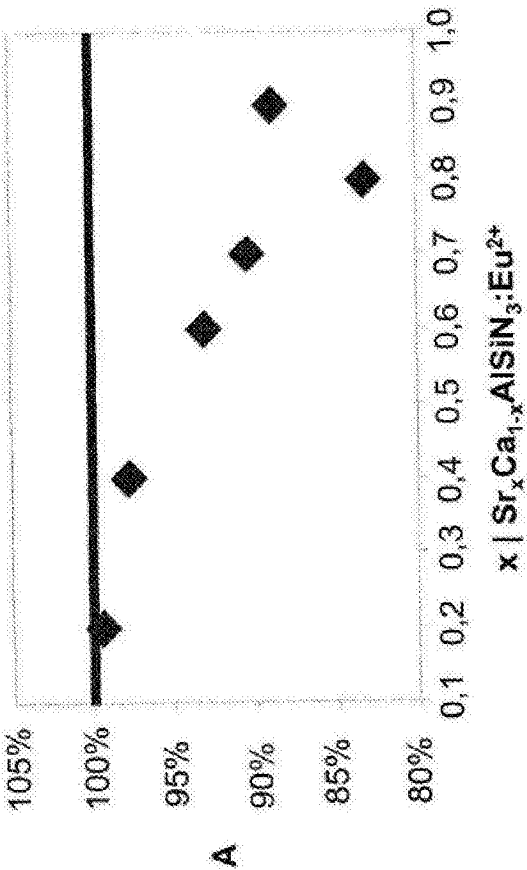


图84

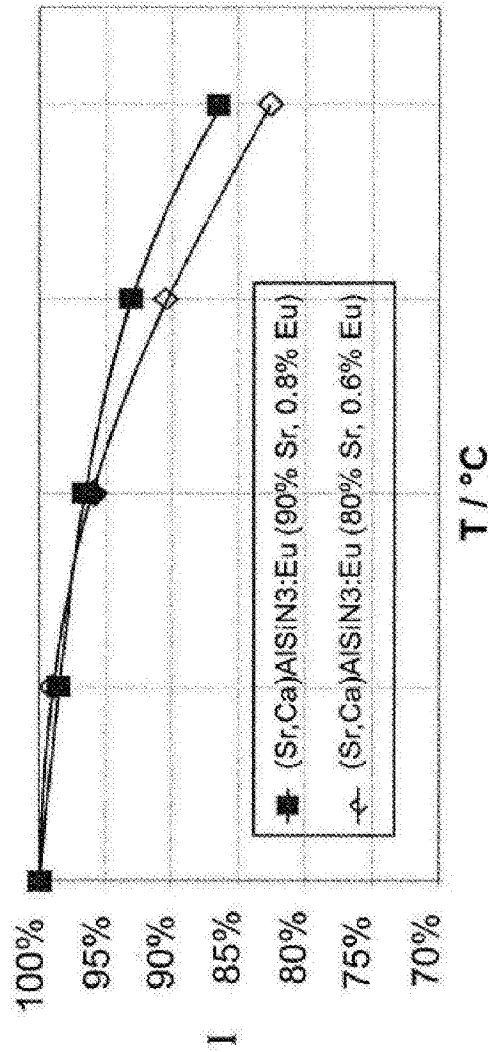


图85

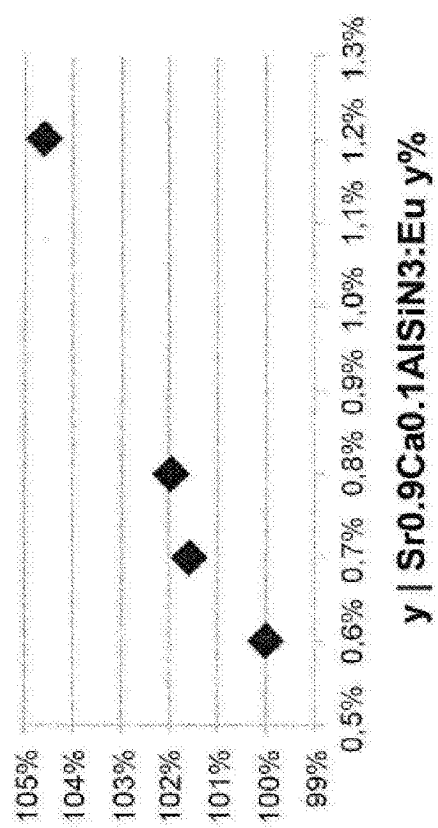


图86

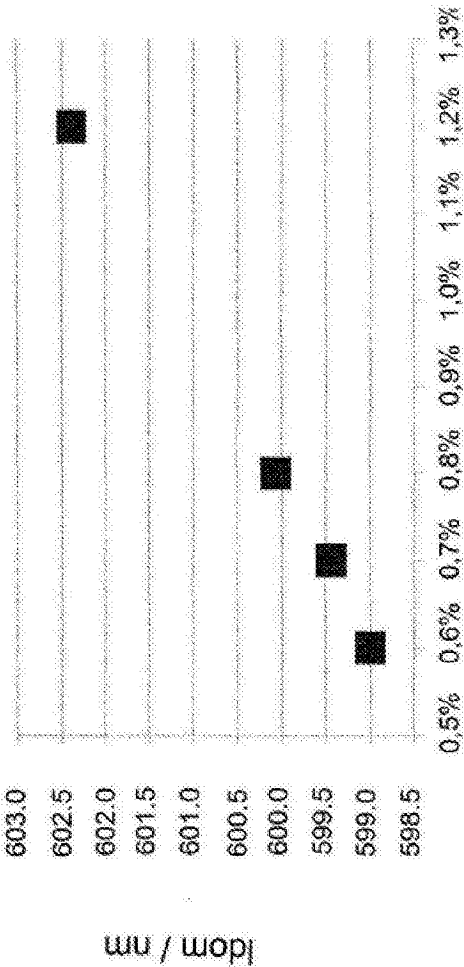
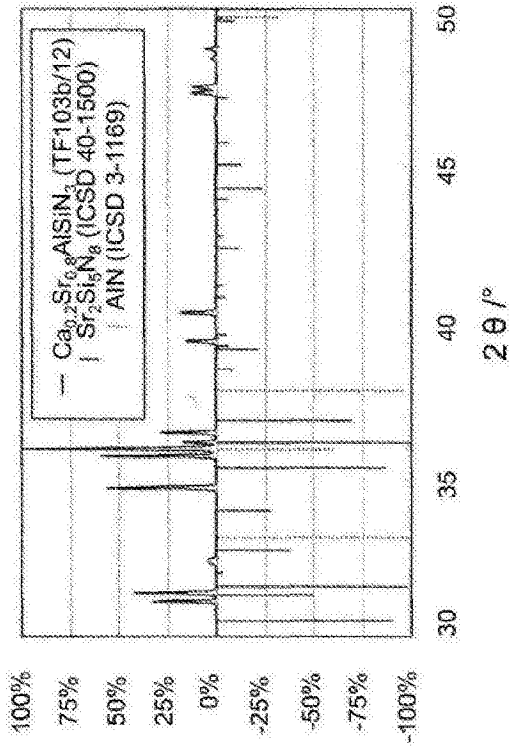
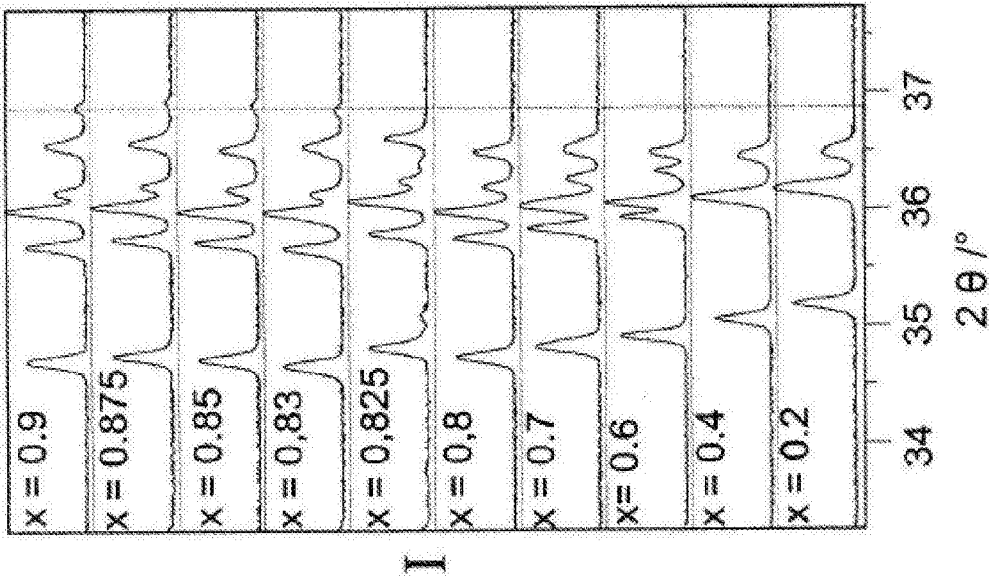


图87



I

图88



I

图89

空间群	Cmc2 ₁	Zellsuche 晶胞检测	PI (Ca 仅在一个 位置上, 未精修)	PI 最终的精修
晶格参数				
a	9.821 Å	9.825 Å	9.821 Å	9.821 Å
b	5.749 Å	5.752 Å	5.749 Å	5.749 Å
c	5.163 Å	5.165 Å	5.163 Å	5.163 Å
V			291.5 Å ³	291.5 Å ³
品质因数				
R _p	7.2%		7.1 %	6.2%
R _{wp}	11.1%		11.0 %	9.6%
R _{bragg}	5.6%		5.6 %	3.7%

图90

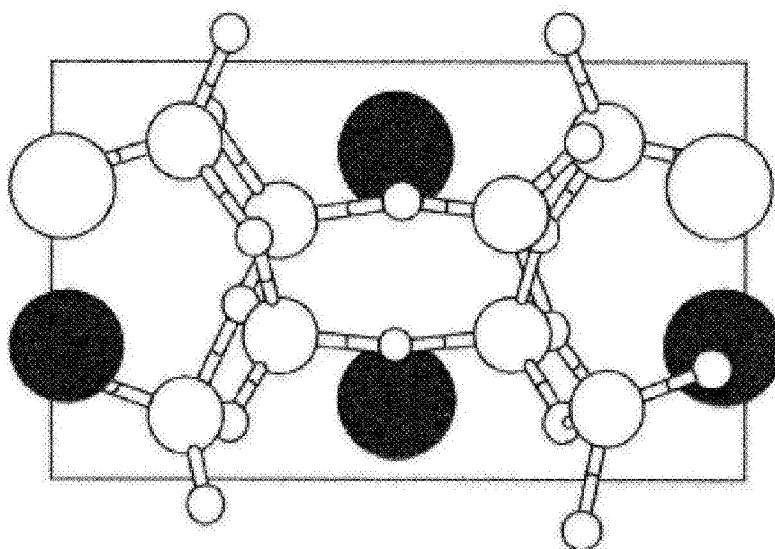


图91

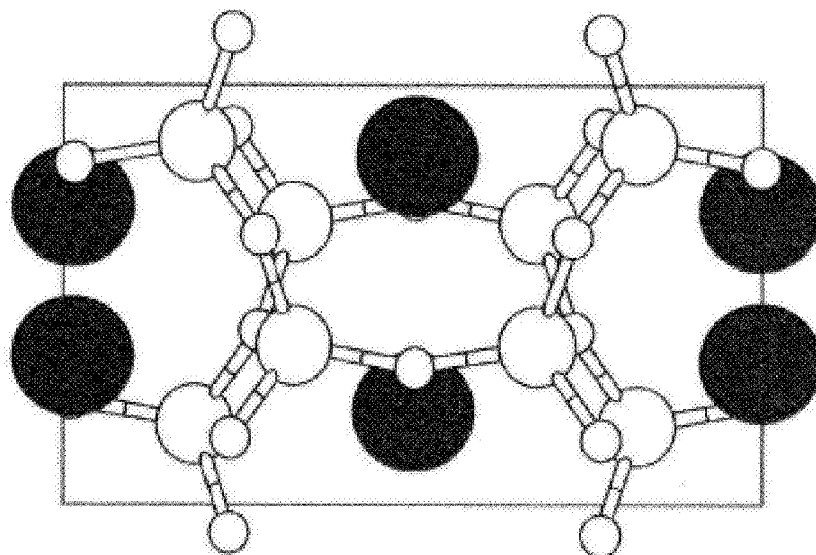


图92