



(51) МПК  
*C09K 11/79* (2006.01)  
*C09K 11/08* (2006.01)  
*C09K 11/77* (2006.01)  
*H05B 33/14* (2006.01)  
*H05B 33/18* (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
 ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2008111869/05, 29.08.2006

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
 29.08.2006

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
 30.08.2005 DE 102005041153.3

(43) Дата публикации заявки: 10.10.2009 Бюл. № 28

(45) Опубликовано: 10.10.2011 Бюл. № 28

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: HÖPPE A.H. et al. High-temperature synthesis, crystal structure, optical properties, and magnetism of the carbidonitridosilicates  $\text{Ho}_2[\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}]$  and  $\text{Tb}_2[\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}]$ , "Journal of Material Chemistry", 2001, vol.11, p.p.3300-3306. EP 1560274 A1, 03.08.2005. EP 1413619 A1, 28.04.2004. WO 2004055910 A1, 01.07.2004. (см. прод.)

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 31.03.2008

(86) Заявка РСТ:  
 EP 2006/065788 (29.08.2006)

(87) Публикация заявки РСТ:  
 WO 2007/025973 (08.03.2007)

Адрес для переписки:

105064, Москва, а/я 88, "Патентные поверенные Квашнин, Сапельников и партнеры", пат.пов. В.П.Квашнину, рег.№ 4

(72) Автор(ы):

ШТАРИК Детлеф (DE),  
 РЕСЛЕР Свен (DE),  
 РЕСЛЕР Зильке (DE),  
 ХИНТЦЕН Хубертус Терезиа (NL),  
 ЛИ Йуан Кианг (JP)

(73) Патентообладатель(и):

ЛЕЙХЪТШТОФФВЕРК БРАЙТУНГЕН  
 ГМБХ (DE),  
 ТРИДОНИК.АТКО  
 ОПТОЭЛЕКТРОНИКС ГМБХ (AT)

## (54) КАРБИДО-НИТРИДОСИЛИКАТНЫЕ ЛЮМИНОФОРЫ

(57) Реферат:

Изобретение относится к неорганическим люминесцирующим материалам, которые могут быть использованы в белых источниках света высокой мощности. Люминофор состоит из кристаллической решетки затравочного материала с добавками-активаторами, представляющими собой ионы  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$

и/или  $\text{Eu}^{3+}$ , который при возбуждении его высокоэнергетическим излучением возбуждения поглощает, по меньшей мере, часть этого возбуждающего излучения, а затем испускает излучение с меньшей энергией, при этом решетка затравочного материала представляет собой карбидо-нитридосиликатное соединение, которое не

содержит добавки церия в качестве активатора. Также предлагается люминофор, решетка затравочного материала которого представляет собой соединение с общей формулой:  $\text{Ln}_2\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}$ , где Ln означает элемент или смесь элементов, выбранных из группы, включающей иттрий, лантан, гадолиний и

лютеций. Предлагаемые карбидо-нитридосиликатные люминофоры отличаются сниженной склонностью к температурному тушению люминесценции, высокой химической и термической устойчивостью и низкой склонностью к старению. 3 н. и 8 з.п. ф-лы, 6 ил.

(56) (продолжение):

WO 2004047138 A2, 03.06.2004. LIDDEL K. et al.  $\text{M}_2(\text{Si},\text{Al})_4(\text{N},\text{C})_7$  (M=La, Y, Ca) carbonitrides I. Synthesis and structural characterization by XRD and NMR, "Journal of the European Ceramic Society", 2005, vol.25, p.p.37-47. LIDDEL K. et al.  $\text{M}_2(\text{Si},\text{Al})_4(\text{N},\text{C})_7$  (M=La, Y, Ca) carbonitrides II. The crystal structure of  $\text{Ca}_{0,8}\text{Y}_{1,2}\text{Si}_4\text{N}_{6,8}\text{C}_{0,2}$ , "Journal of the European Ceramic Society", 2005, vol.25, p.p.49-54.

R U 2 4 3 0 9 4 8 C 2

R U 2 4 3 0 9 4 8 C 2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.  
*C09K 11/79* (2006.01)  
*C09K 11/08* (2006.01)  
*C09K 11/77* (2006.01)  
*H05B 33/14* (2006.01)  
*H05B 33/18* (2006.01)

**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2008111869/05, 29.08.2006**

(24) Effective date for property rights:  
**29.08.2006**

Priority:

(30) Priority:  
**30.08.2005 DE 102005041153.3**

(43) Application published: **10.10.2009 Bull. 28**

(45) Date of publication: **10.10.2011 Bull. 28**

(85) Commencement of national phase: **31.03.2008**

(86) PCT application:  
**EP 2006/065788 (29.08.2006)**

(87) PCT publication:  
**WO 2007/025973 (08.03.2007)**

Mail address:

**105064, Moskva, a/ja 88, "Patentnye poverennye  
Kvashnin, Sapel'nikov i partnery", pat.pov.  
V.P.Kvashninu, reg.№ 4**

(72) Inventor(s):

**ShTARIK Detlef (DE),  
RESLER Sven (DE),  
RESLER Zil'ke (DE),  
KhINTTsEN Khubertus Terezia (NL),  
LI Juan Kiang (JP)**

(73) Proprietor(s):

**LEJKh'TShTOFFVERK BRAJTUNGEN GMBKh  
(DE),  
TRIDONIK.ATKO OPTOEhLEKTRONIKS  
GMBKh (AT)**

**(54) CARBIDE-SILICON NITRIDE LUMINOPHORES**

(57) Abstract:

FIELD: physics.

SUBSTANCE: luminophore consists of crystal lattice of seed material with activating additives representing ions  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  and/or  $\text{Eu}^{3+}$ . Said seed material, when excited by high-energy excitation radiation, absorbs at least portion of said excitation radiation to, then, emit radiation with lower power. Note here that seed material lattice

represents carbide-silicon nitride compounds not containing cerium as activating additive. Invention covers also luminophore with its seed material lattice represents compound with general formula  $\text{Ln}_2\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}$ , where Ln stands for element or mix of elements selected from group including yttrium, lanthanum, gadolinium and lutetium.

EFFECT: reduced tendency to luminescence quenching, higher temperature and chemical stability.

11 cl, 6 dwg, 4 ex

Изобретение относится к неорганическим люминесцирующим материалам, способным поглощать возбуждающее излучение высокой энергии и с высокой эффективностью превращать его в испускаемое излучение меньшей энергии. При этом в качестве возбуждающего излучения возможно использование в особенности ультрафиолетового излучения или синего света, из которого в процессе преобразования получают излучение в зеленой, желтой, оранжевой и/или красной области видимого спектра.

Давно известно, что неорганические люминофоры целесообразно использовать как для визуализации изображений в невидимом излучении (например, в рентгенодиагностике или в производстве экранов), так и вообще в целях освещения (например, в люминесцентных лампах или при изготовлении светодиодов). У таких люминофоров обычно есть кристаллическая решетка затравочного материала, в которую введены добавки специальных элементов. При этом при использовании в технике в качестве решетки затравочного материала таких люминофоров до сих пор применяли в основном сульфиды, галогениды и оксиды либо же, в особо значительной мере, комплексные соли кислородсодержащих кислот (бораты, алюминаты, силикаты, фосфаты, молибдаты, вольфраматы и т.д.).

Только в последние годы удалось освоить в качестве решеток основного кристалла для синтеза эффективных люминофоров также и нитридные (как, например, описанные Hintzen et al. в европейских патентах EP 1104799 A1 и EP 1238041 B1 соединения типа  $M_2Si_5N_8:Eu^{2+}$ , где  $M=Ca, Sr, Ba$ , с красным излучением) и оксинитридные вещества (в качестве примера следует назвать соединения  $MSi_2O_2N_2$  согласно Delsing et al. в международной заявке WO 2004/030109 A1;  $M=Ca, Sr, Ba$ , с синим, зеленым и желтым излучением). Интерес к таким люминофорам с тех пор существенно возрос в первую очередь в связи с целесообразностью их применения в качестве люминофоров-преобразователей при изготовлении белых светодиодов. Это обусловлено в первую очередь тем, что, как ожидается, материалы этого типа ввиду высокой степени ковалентности химических связей и подтвержденной выраженной жесткости основной решетки обладают особо высокой химической и температурной стабильностью. Недостатки большинства сульфидных люминофоров-преобразователей и таковых с доминированием кислорода состоят, прежде всего, в том, что выход люминесценции, как правило, очень быстро падает, когда температура превышает  $100^\circ C$ . Для производства усовершенствованных белых светодиодов, обладающих более высокой потребляемой мощностью, необходимы, однако, люминофоры-преобразователи, обладающие гораздо лучшей температурной стабильностью.

С другой стороны, в связи с этим необходимо отметить, что все без исключения применяемые сейчас в технике неорганические люминофоры-преобразователи (алюминат иттрия, титгаллат, сульфиды и силикаты щелочноземельных металлов, нитриды, оксинитриды), которые служат для получения белого света в сочетании со светодиодом синего излучения, это активированные системы  $Eu^{2+}$  или  $Ce^{3+}$  с чрезвычайно широкой полосой эмиссии. Для таких люминофоров характерны электронные переходы 5d-4f, подверженные влиянию внешнего поля кристалла и, таким образом, разумеется, также и центров тушения, если таковые имеются. Соответственно ситуация принципиально отличается от таковой применения люминофоров в люминесцентных лампах. В этом случае в качестве зеленого и красного компонента в основном используют люминофоры с линейчатым спектром испускания, люминесценция которых основана на переходах между 4f-электронами

(переходы 4f-4f), хорошо экранированных от воздействия внешних полей кристаллов.

Высокая доля ковалентных связей характерна также еще для одного класса соединений, открытого лишь в последнее время. Речь идет о карбидо-

нитридосиликатах, содержащих редкоземельные или щелочноземельные металлы. Удалось синтезировать и охарактеризовать с точки зрения основных физико-химических свойств первые вещества-представители этого класса материалов (например, соединения  $\text{Ho}_2\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}$ ,  $\text{Tb}_2\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}$  (см. Hoppe et al. J.Mater. Chem 11 (2001) 3300) и  $(\text{La}, \text{Y}, \text{Ca})_2(\text{Si}, \text{Al})_4(\text{N}, \text{C})_7$  (см. Liddel et al. J. Eur. Ceram Soc. 25 (2005) 37).

В профессиональной литературе до сих пор совершенно отсутствовала информация о люминесценции подобных соединений. Теперь, однако, Schmidt et al. представили в международной заявке WO 2005/083037 A1, опубликованной после даты приоритета настоящей заявки, карбидо-нитридосиликатные материалы, активируемые церием, в частности люминофоры состава  $\text{Y}_2\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}:\text{Ce}$  с концентрацией активатора, составляющей 5% Ce. Эти материалы люминесцируют в широкой области желтой части спектра при возбуждении ультрафиолетовым излучением или светом синего светодиода и, согласно опубликованным данным, в аспектах квантового выхода, эффективности поглощения и температурной характеристики обладают свойствами, практически неотличимыми от соответствующих параметров других известных люминофоров-преобразователей с желтым светом, как, например, иттрий-алюминиевых гранатов, также с добавкой церия или ортосиликатов щелочноземельных металлов с активацией  $\text{Eu}^{2+}$ .

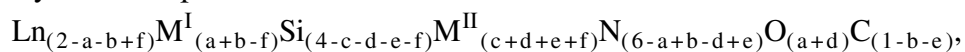
Задача настоящего изобретения, напротив, состоит в том, чтобы предложить новые карбидо-нитридосиликатные люминофоры, в частности, для применения в белых, светодиодах высокой мощности, отличающиеся первичными или улучшенными характеристиками люминесценции.

Эту задачу решают люминофоры, определенные в пунктах формулы изобретения 1 и 2.

Материалы согласно изобретению принадлежат к классу карбидонитридов, в частности карбидо-нитридосиликатов. Их можно использовать в качестве люминофоров-преобразователей, в чистом виде или же в смеси с другими надлежащими люминофорами, для изготовления источников света, в частности для производства светодиодов с белым светом.

Введение в соответствующую нитридосиликатную матрицу ионов углерода связано с ростом ковалентности решетки. С учетом этого факта в качестве особых преимуществ люминофоров согласно изобретению следует упомянуть, например, сниженную склонность к температурному тушению люминесценции, высокую химическую и термическую устойчивость и низкую склонность к старению.

Общая формула основной решетки люминофоров согласно изобретению выглядит следующим образом:



где  $0 \leq a \leq 2$ ,  $0 \leq b < 1$ ,  $0 \leq c < 4$ ,  $0 \leq d < 4$ ,  $0 \leq e < 1$ ,  $0 \leq f \leq (a+b)$  и  $0 \leq (b+e) < 1$ , причем Ln означает по меньшей мере один из металлов из группы, включающей индий (In), скандий (Sc), иттрий (Y) и редкоземельные элементы, в особенности элементы лантан (La), гадолиний (Gd) и лютеций (Lu) или же смеси этих металлов.

Как указано в общей формуле, в особой форме исполнения Ln также может быть полностью или частично заменен двухвалентным металлом  $\text{M}^{\text{I}}$ , предпочтительно цинком (Zn) или щелочноземельными металлами, как то: магнием (Mg), кальцием (Ca), стронцием (Sr) и барием (Ba), если одновременно эквимольные количества азота (N)

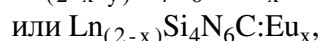
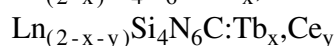
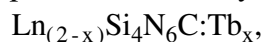
замещают кислородом (O) или углерода (C) - азотом (N).

Еще в одной видоизмененной форме исполнения также возможно замещение кремния (Si) компонентом  $M^{II}$ , например германием (Ge), и/или бором (B), и/или алюминием (Al). В последних указанных случаях также необходимо замещение эквивалентных количеств N кислородом O, или углерода C азотом N, или металла  $M^I$  металлом Ln.

В зависимости от точного состава основной решетки люминофора возможно формирование различных кристаллических структур с различными точками встраивания активаторных ионов редкоземельных и/или переходных металлов. Предпочтительные активаторы - это церий и/или тербий, а также европий или же определенные элементы - переходные металлы, которые могут быть встроены в матрицу в виде двухвалентных (особенно  $Eu^{2+}$ ) или трехвалентных (в частности,  $Ce^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ) ионов.

Концентрация активатора может составлять от 0,001 до 1,5 моль активатора на моль люминофора. Церий, при необходимости добавляемый в качестве соактиватора, может находиться в концентрациях от 0,0005 до 1,5 моль церия на моль люминофора.

Предпочтительные формы исполнения люминофоров согласно изобретению определяются следующими формулами:



причем в каждом случае  $Ln=Y, La, Gd$  и/или  $Lu$  и причем  $0,001 < x < 1,0$ , а также  $0,001 \leq y \leq 1,0$ .

Люминофоры согласно изобретению при возбуждении в УФ-диапазоне (200-380 нм) или в фиолетовой (380-420 нм) или синей (420-480 нм) области спектра испускают зеленое, желтое, оранжевое или красное люминесцентное излучение. Они характеризуются высоким поглощением возбуждающего излучения, а кроме того, отличаются высоким квантовым выходом и низким уровнем температурного тушения люминесценции.

Ввиду этих своих признаков и других благоприятных свойств люминофоры согласно изобретению целесообразно применять как в виде отдельных компонентов, так и в виде смеси нескольких люминофоров согласно изобретению либо же в сочетании (в смеси) с другими известными люминофорами-преобразователями с излучением синего, зеленого, желтого или красного цвета для изготовления белых светодиодов.

Настоящее изобретение впервые представляет эффективные люминофоры для изготовления белых светодиодов с линейчатыми спектрами 4f-4f, возбуждаемые в синей области спектра, активированные редкоземельными элементами. Неожиданно все же оказалось, что одновременное введение в обладающие признаками изобретения основные кристаллические решетки карбидо-нитридосиликатных люминофоров ионов тербия и церия ведет к зеленой линейчатой эмиссии  $Tb^{3+}$ , возбуждаемой светом синего светодиода. Люминофоры, активируемые редкоземельными элементами, с линейчатыми спектрами 4f-4f обладают уже упомянутыми выше преимуществами в том, что касается устойчивости к воздействию внешних полей кристаллов и внешних факторов тушения. Кроме того, при использовании карбонитридосиликатных люминофоров согласно изобретению, имеющих совместные добавки  $Ce^{3+}$  и  $Tb^{3+}$ , в

качестве зеленого компонента в белом светодиоде можно воспользоваться прочими преимуществами. Во-первых, главный пик эмиссии Tb<sup>3+</sup>, расположенный на длине волны ок. 545 нм, характеризуется чрезвычайно малой полушириной по сравнению с соответствующими широкополосными спектрами, во-вторых, спектр испускания состоит из других групп линий, распределенных по всей видимой области спектра. Свойство, названное первым, благоприятно при применении белых светодиодов для фонового освещения жидкокристаллических экранов (согласование характеристики излучения с используемым светофильтром), в то время как характерное и (в определенных пределах, посредством варьирования соотношения Ce/Tb) управляемое спектральное распределение люминесценции люминофоров, совместно активированных Ce<sup>3+</sup>-Tb<sup>3+</sup>, способствует улучшению отображения цветов (величин CRI) при использовании в белых светодиодах для общего освещения.

Еще одним важным преимуществом настоящего изобретательского решения следует считать то, что с его помощью можно синтезировать новый люминофор-преобразователь с красным свечением. В неорганических нитридных соединениях можно обеспечить значительно более сильные поля кристаллов, чем в случае люминофоров с доминированием кислорода. Это важная предпосылка для желаемого красного сдвига люминесценции, испускаемой, например, ионами Eu<sup>2+</sup>.

Эксперименты, проведенные в связи с настоящим изобретением, неожиданно показали, что люминофоры с красной эмиссией, имеющие спектр возбуждения, пригодный для их использования в белых светодиодах, можно получать также и при добавке в основную решетку согласно изобретению ионов европия.

Прочие подробности, преимущества и формы исполнения настоящего изобретения ясны из описания условий синтеза люминофоров, а также из прилагаемых чертежей, на которых изображены:

Фиг.1 - спектры возбуждения (левая часть иллюстрации) и испускания (правая часть) люминофора Y<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>N<sub>6</sub>C с добавкой церия,

Фиг.2 - спектр диффузного отражения, спектр возбуждения и линейчатый спектр испускания Y<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>N<sub>6</sub>C-фосфора, активированного Tb<sup>3+</sup>,

Фиг.3 - спектр возбуждения (левая часть иллюстрации) и испускания (правая часть) Y<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>N<sub>6</sub>C-материала с совместной добавкой Ce и Tb,

Фиг.4 - спектр возбуждения и испускания люминофора, активированного европием.

Синтез содержащих редкоземельные или щелочноземельные металлы карбидо-нитридосиликатов, описанных вышеупомянутой общей формулой, целесообразно осуществлять методом реакции в твердой фазе при высокой температуре. Процесс синтеза описан ниже на примере общего препаративного образца, а также посредством двух примеров исполнения карбонитридосиликатных люминофоров с добавками Ce и Tb или Eu.

В качестве исходных компонентов используют α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, угольный порошок, SiC, а также редкоземельные элементы иттрий, церий, тербий и европий, в каждом случае в металлической форме. До перехода к последующим этапам процесса редкоземельные металлы сначала азотируют в атмосфере азота или аммиака. Затем азотированные соединения добавляют к Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiC или угольному порошку в соответствующих стехиометрических соотношениях, отвешивая необходимые количества, и интенсивно перемешивают. Поскольку некоторые исходные компоненты гигроскопичны, все эти манипуляции проводят в перчаточной камере в сухой атмосфере азота. Порошковые смеси помещают в тигели соответствующего

размера и прокаливают в высокотемпературной печи при температуре от 1500 до 1800°C на протяжении 2-48 часов в атмосфере чистого азота. По окончании процесса прокаливания образцы охлаждают до комнатной температуры и при необходимости подвергают дальнейшей надлежащей обработке.

#### Пример 1

Для приготовления активированного тербием и церием карбидо-нитридосиликата  $Y_{1,00}Si_4N_6C:Tb_{0,99}Ce_{0,01}$  металлический тербий сначала азотируют при 1200°C в течение 12 часов в горизонтальной трубчатой печи в атмосфере чистого азота до  $TbN_x$  ( $x \approx 0,99$ ).

Исходные вещества - 34,24 г  $TbN_x$ ; 17,78 г металлического иттрия; 0,28 г металлического церия; 28,06 г  $\alpha-Si_3N_4$  и 8,02 г SiC, затем интенсивно перемешивают в агатовой ступке в сухой азотной атмосфере и помещают в молибденовый тигель. Эту порошковую смесь калят в атмосфере чистого азота в течение 10 часов при 1600°C, а затем в этой же печи охлаждают до комнатной температуры. После удаления непрореагировавших и растворимых компонентов получают люминофор с зеленым свечением состава  $Y_{1,00}Si_4N_6C:Tb_{0,99}Ce_{0,01}$ .

#### Пример 2

Для производства активированного 5% европием карбидо-нитридосиликата состава  $Gd_{1,8}Sr_{0,2}Si_4N_6,2C_{0,8}$  чистые металлические стронций и европий азотируют при 850°C в течение двух часов в горизонтальной трубчатой печи в атмосфере чистого азота до предшественников  $Sr_3N_2$  и  $EuN$ . Затем 56,61 г металлического гадолиния; 2,91 г  $Sr_3N_2$ ; 1,66 г  $EuN$ ; 29,93 г  $\alpha-Si_3N_4$  и 6,42 г SiC тщательно смешивают в сухой азотной атмосфере и помещают в термоустойчивый тигель. Прокаливание смеси осуществляют в течение 24 часов при 1750°C в азотно-водородной атмосфере (90:10). После надлежащей последующей обработки образца получают люминофор с сильной красной люминесценцией.

#### Дополнительные примеры карбидо-нитридосиликатных люминофоров

#### Пример 3

Для приготовления активированного тербием карбидо-нитридосиликата состава  $Lu_{1,6}Tb_{0,4}Si_4N_6C$  металлический тербий сначала нитруют, как указано в примере 1 описания изобретения, в  $TbN_x$  ( $x \approx 0,99$ ). Затем 6,912 г порошка  $TbN_x$ , 28,00 г порошка металлического лютеция, 18,70 г  $\alpha-Si_3N_4$  и 1,201 г графитового порошка (углеродного порошка) в атмосфере сухого азота интенсивно перемешивают в агатовой ступке и загружают в молибденовый тигель. Порошковую смесь обжигают в атмосфере чистого азота при температуре 1700°C в течение 20 ч и затем оставляют остывать в печи. Получают люминофор, испускающий зеленое излучение (фиг.5).

#### Пример 4

Для приготовления активированного церием и тербием карбидо-нитридосиликата состава  $La_{0,99}Ce_{0,01}TbSi_4N_6C$  в герметичном боксе с перчатками отвешивают под атмосферой сухого азота 23,84 г металлического тербия, 20,63 г порошка металлического лантана, 0,210 г порошка металлического церия, 21,04 г  $\alpha-Si_3N_4$  и 6,014 г карбида кремния и интенсивно перемешивают в агатовой ступке. Порошковую смесь помещают в молибденовый тигель с крышкой, подвергают обжигу в атмосфере чистого азота при температуре 1650°C в течение 10 ч и затем оставляют остывать в печи. Получают люминофор, испускающий сине-зеленое излучение при возбуждении излучением с длиной волны 370 нм, который характеризуется типичным для активированных тербием люминофоров спектром в зеленой области длин волн (фиг.6).

Прилагаемые чертежи полностью ясны специалисту в люминофорах и не

нуждаются в пояснениях. Основные данные о представленном положении вещей были приведены выше. Ниже в порядке дополнения даны указания на некоторые особенности.

Из Фиг.1 видно, что все люминофоры  $Y_2Si_4N_6C$  с добавкой церия люминесцируют в желто-зеленой области спектра при возбуждении между 360 и 450 нм. Различные кривые в каждом случае относятся к различным концентрациям добавок, величины которых также приведены на диаграмме.

Фиг.2 показывает, что активированные  $Tb^{3+}$  люминофоры  $Y_2Si_4N_6C$  необходимо возбуждать в области от 280 до 320 нм, чтобы получить эффективное линейчатое зеленое испускание  $Tb^{3+}$ .

Из Фиг.3 хорошо видно, что основную решетку  $Y_2Si_4N_6C$  с совместной добавкой Ce и Tb также можно эффективно возбуждать между 360 и 450 нм. В выбранном примере при этом получают линейчатое испускание  $Tb^{3+}$ , на которое наложено широкополосное испускание Ce. Можно, однако, найти соотношения концентраций Ce/Tb, при которых линейчатое испускание тербия обладает существенным превосходством, а люминесценция церия сильно подавлена.

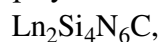
Наконец, из Фиг.4 понятно, что полоса испускания матрицы, активированной европием, зарегистрированная при максимальной длине волны 610 нм, также может быть получена при возбуждении в интересующем нас диапазоне между 350 и 480 нм.

Хотя в подробностях были описаны только некоторые формы исполнения, специалисту ясно, что возможны многочисленные варианты люминофора согласно изобретению. Возможность варьирования была продемонстрирована посредством общих формул и именования возможных элементов-заместителей.

#### Формула изобретения

1. Люминофор для применения в белых источниках света высокой мощности, состоящий из кристаллической решетки затравочного материала с добавками-активаторами, представляющими собой ионы  $Eu^{2+}$ ,  $Tb^{3+}$  и/или  $Eu^{3+}$ , который при возбуждении его высокоэнергетическим излучением возбуждения поглощает, по меньшей мере, часть этого возбуждающего излучения, а затем испускает излучение с меньшей энергией, отличающийся тем, что решетка затравочного материала представляет собой карбидонитридосиликатное соединение, которое не содержит добавки церия в качестве активатора.

2. Люминофор, состоящий из кристаллической решетки затравочного материала с добавками-активаторами, представляющими собой ионы  $Eu^{2+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  и/или  $Eu^{3+}$ , который при возбуждении его высокоэнергетическим излучением возбуждения поглощает, по меньшей мере, часть этого возбуждающего излучения, а затем испускает излучение с меньшей энергией, отличающийся тем, что решетка затравочного материала представляет собой соединение со следующей общей формулой:



причем Ln означает элемент или смесь элементов, выбранных из группы, включающей иттрий, лантан, гадолиний и лютеций.

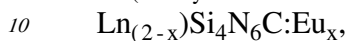
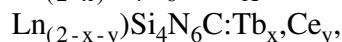
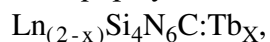
3. Люминофор по п.2, отличающийся тем, что в кристаллическую решетку затравочного материала в качестве активаторов добавлены ионы  $Tb^{3+}$ , а в качестве соактиваторов - ионы  $Ce^{3+}$ .

4. Люминофор по п.2, отличающийся тем, что концентрация активатора составляет

от 0,001 до 1,5 моль активатора на моль люминофора.

5. Люминофор по п.3, отличающийся тем, что в качестве соактиватора в кристаллическую решетку затравочного материала добавлен церий в концентрации от 0,0005 до 1,5 моль церия на моль люминофора.

5 6. Люминофор по п.1, отличающийся тем, что он определен одной из следующих общих формул:



причем в каждом случае Ln=Y, La, Gd и/или Lu и причем  $0,001 < x < 1,5$ , а также  $0,0005 \leq y \leq 1,5$ .

7. Люминофор по одному из пп.1-6, отличающийся тем, что при возбуждении излучением с длинами волн 200-480 нм он испускает зеленое, желтое, оранжевое или красное излучение.

8. Люминофор по п.1, отличающийся тем, что при возбуждении синим светом он испускает излучение, обладающее линейчатым спектром, обусловленным электронными переходами 4f-4f.

20 9. Источник белого света, отличающийся тем, что включает в себя испускающий свет элемент и, по меньшей мере, один люминофор по одному из пп.1-8, возбуждаемый излучением, создаваемым испускающим элементом, и испускающий зеленое, желтое или красное излучение.

25 10. Источник света по п.9, отличающийся тем, что испускающий свет элемент представляет собой светодиод.

11. Источник света по п.10, отличающийся тем, что светодиод излучает в диапазоне длин волн 200-480 нм.

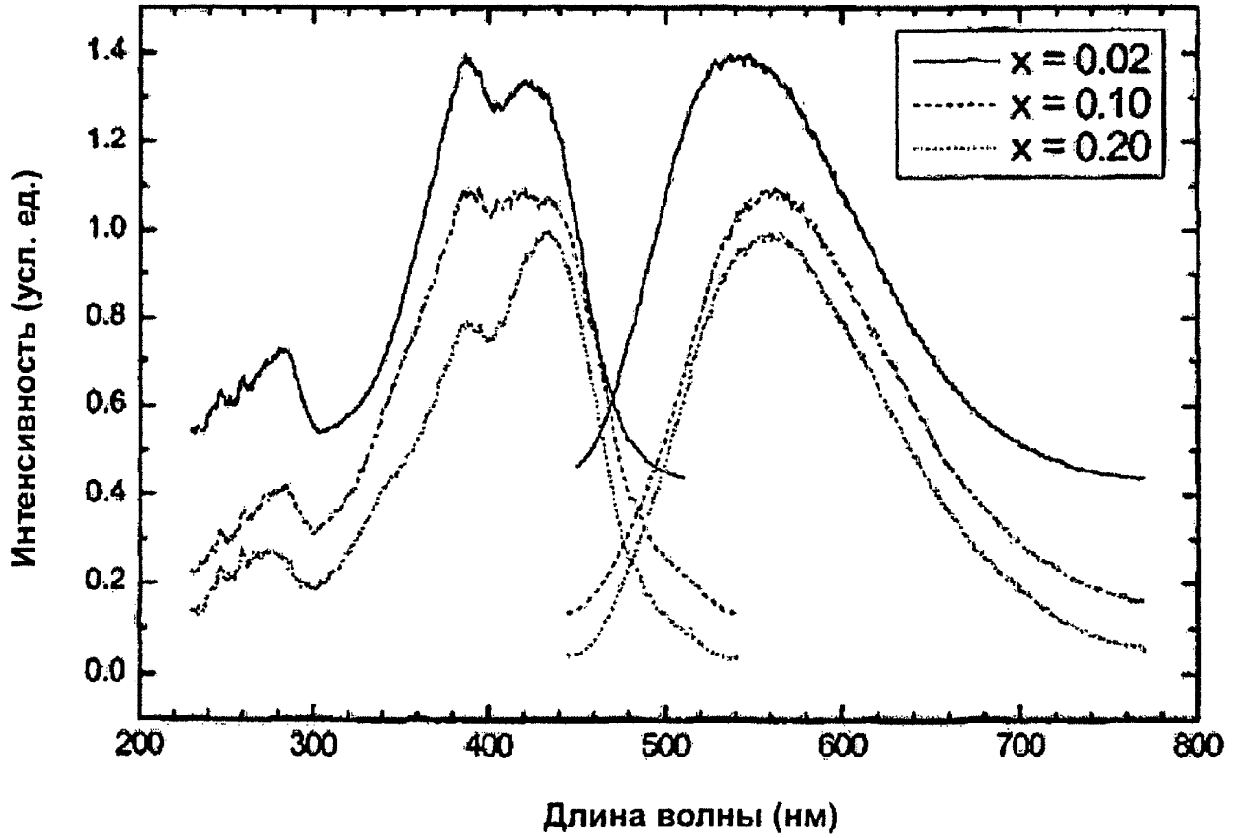
30

35

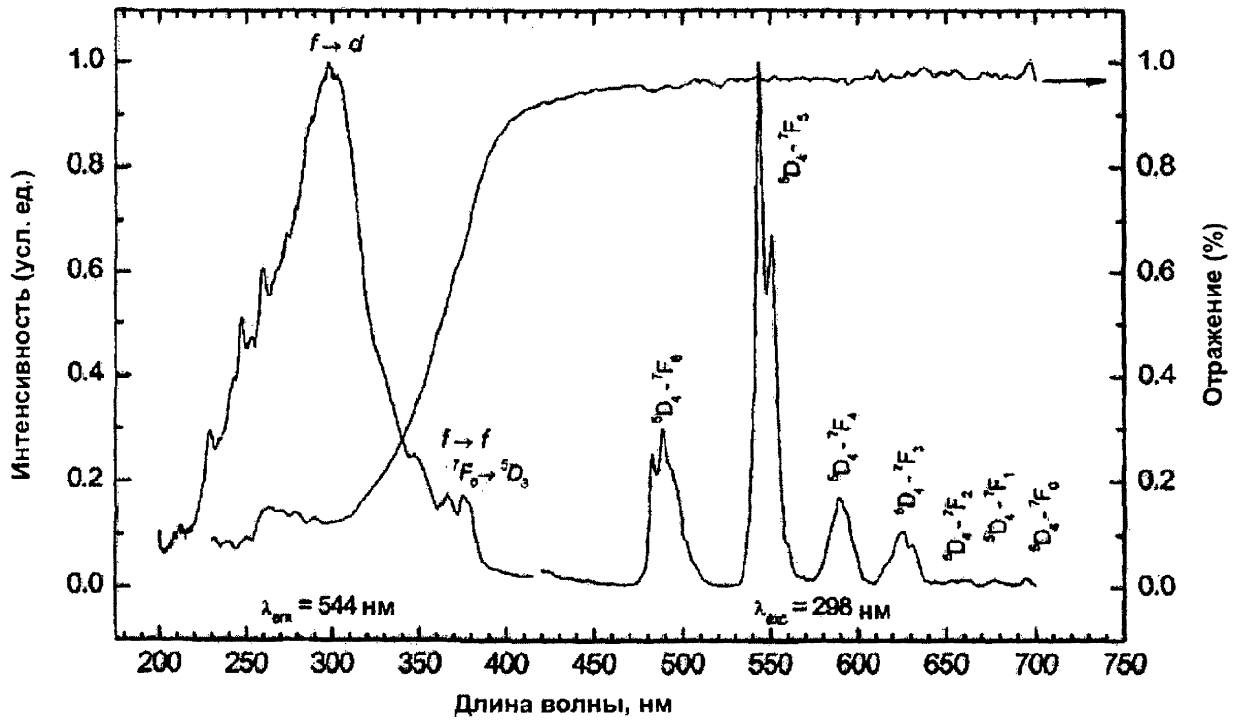
40

45

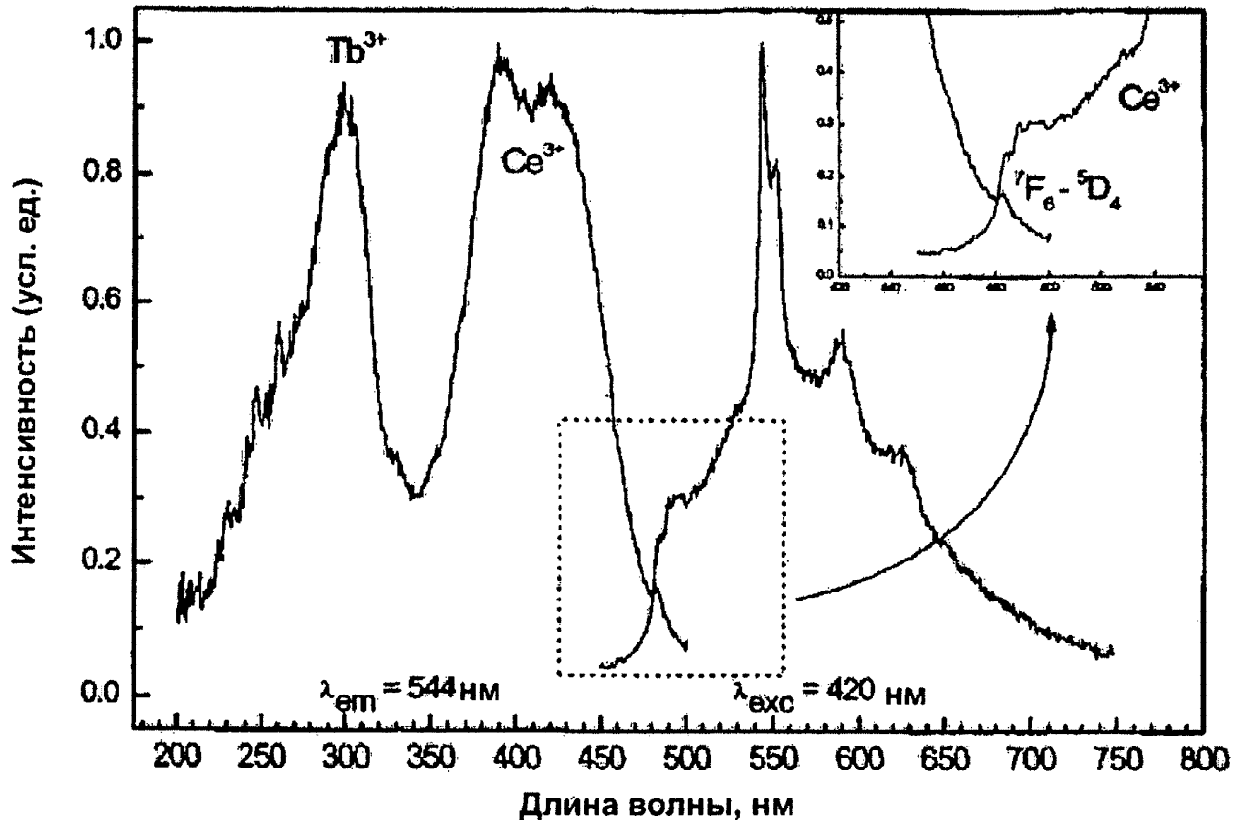
50



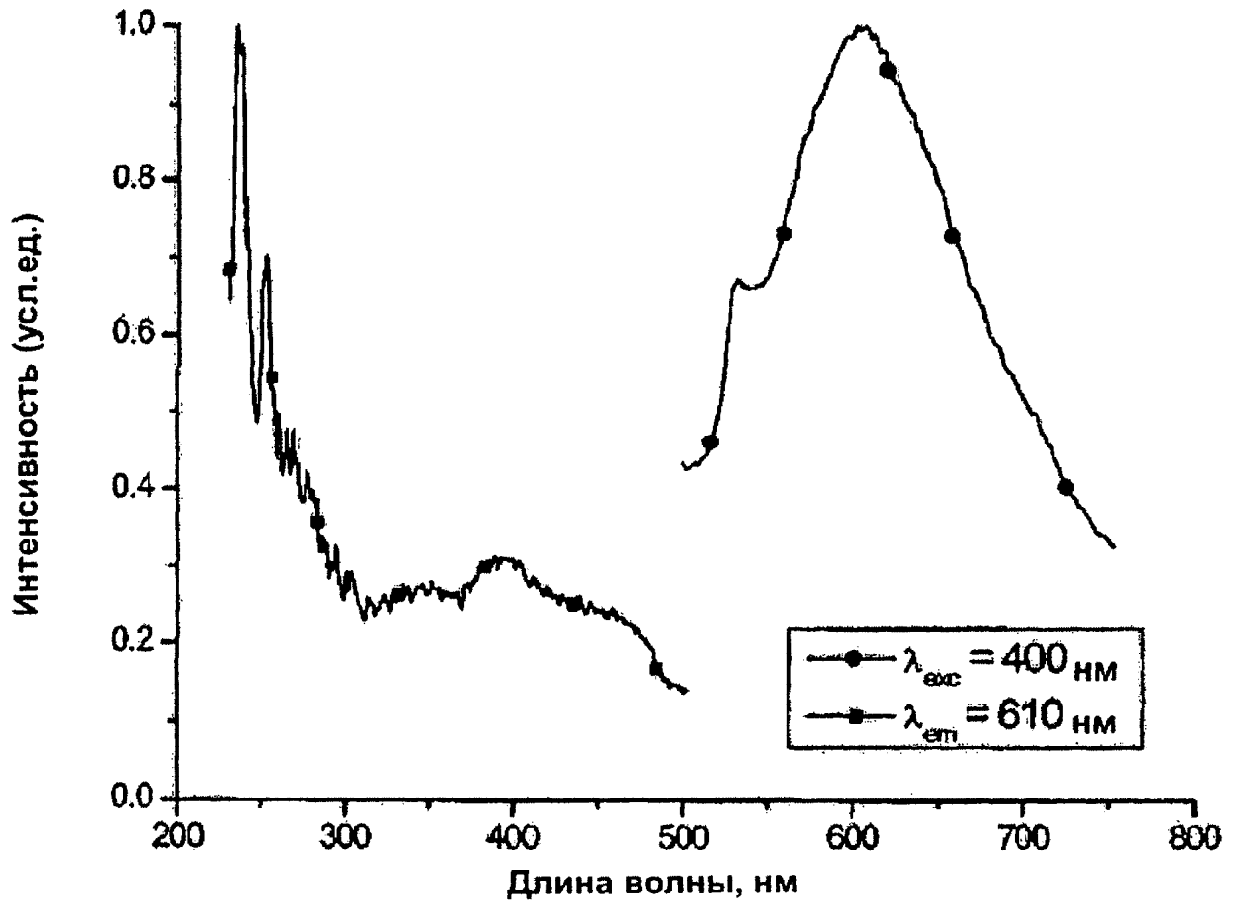
Фиг . 1



Фиг. 2

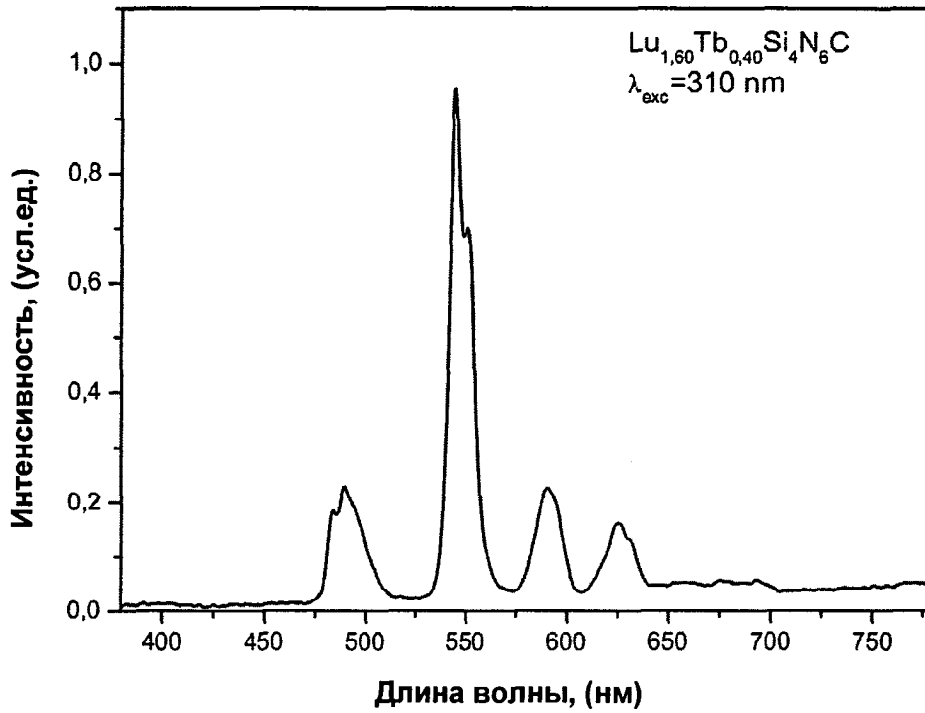


Фиг. 3



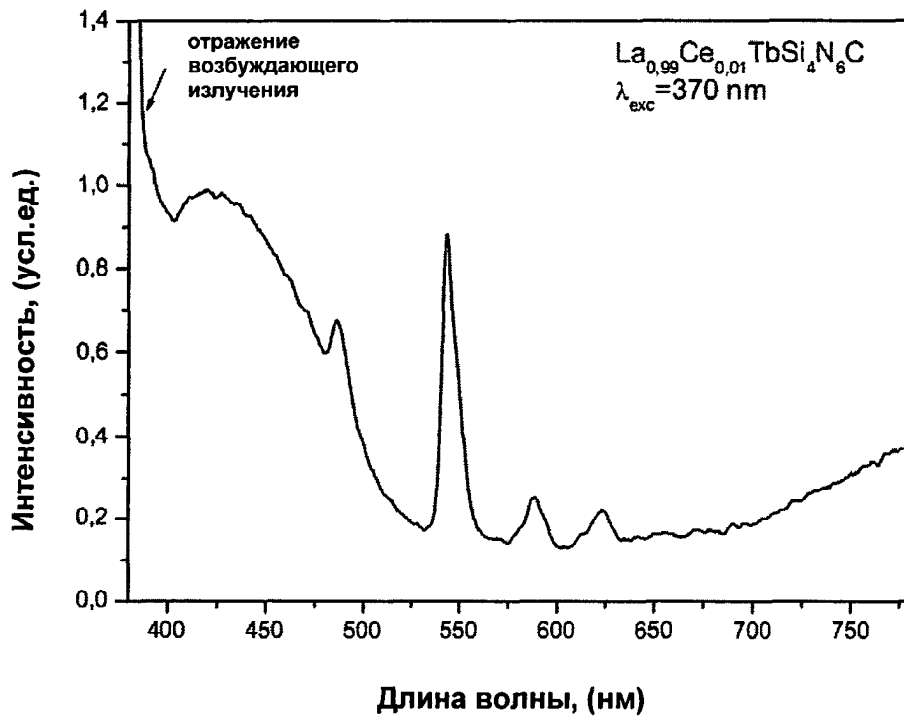
Фиг. 4

Эмиссионный спектр активированного тербием лютеций-карбидо-нитридосиликатного люминофора.



Фиг. 5

Эмиссионный спектр карбидонитридосиликатного люминофора состава  $\text{La}_{0,99}\text{Ce}_{0,01}\text{TbSi}_4\text{N}_6\text{C}$



Фиг. 6