



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105885839 B

(45)授权公告日 2019.10.11

(21)申请号 201610243773.1

(22)申请日 2013.07.17

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105885839 A

(43)申请公布日 2016.08.24

(30)优先权数据

61/673,191 2012.07.18 US

13/871,961 2013.04.26 US

(62)分案原申请数据

201380044345.0 2013.07.17

(73)专利权人 英特曼帝克司公司

地址 美国加利福尼亚州

(72)发明人 陶德节 李依群

(74)专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限公司 11287

代理人 王允方

(51)Int.Cl.

C09K 11/80(2006.01)

C09K 11/64(2006.01)

H01L 33/50(2010.01)

审查员 周劭聪

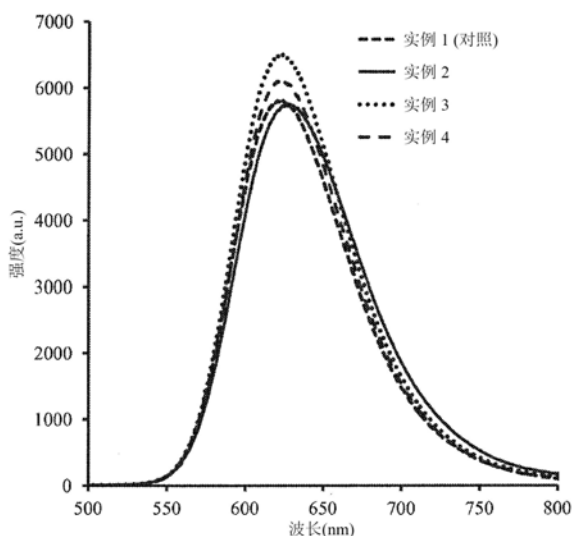
权利要求书2页 说明书20页 附图27页

(54)发明名称

基于氮化物的发红光磷光体及含该磷光体的白光照明源

(57)摘要

本发明涉及基于氮化物的发红光磷光体及含该磷光体的白光照明源。所述磷光体包括由化学式 $M_{(xv)}M'_2Si_{5-x}Al_xN_8:RE$ 表示的基于氮化物的组成,其中:M是至少一种具有化合价v的单价、二价或三价金属; M' 为Mg、Ca、Sr、Ba和Zn中的至少一者;且RE为Eu、Ce、Tb、Pr和Mn中的至少一者;其中x满足 $0.1 \leq x \leq 0.4$,且其中所述磷光体具有一般结晶结构 $M'_2Si_5N_8:RE$,Al取代所述结晶结构内的Si,且M实质上位于间隙位点处。此外,所述磷光体经配置以使得在85°C和85%湿度下老化1,000小时产生的色度坐标的偏差 $CIE \Delta x$ 和 Δy 小于约0.03。



1. 一种发红光磷光体,其包括由化学式 $M_{(x/v)}M'_{2}A_{5-x}D_xE_8:RE$ 表示的基于氮化物的组合物,其中:

M是至少一种具有化合价v的单价、二价或三价金属;

M'为Mg、Ca、Sr、Ba和Zn中的至少一者;

A为Si;

D为B、Al和Ga中的至少一者;

E为N;且

RE为Eu、Ce、Tb、Pr和Mn中的至少一者,

其中x满足 $0.01 \leq x \leq 1$,且其中所述发红光磷光体具有 $M'_{2}A_5E_8:RE$ 的一般结晶结构,D取代所述一般结晶结构内的A,且M实质上位于所述一般结晶结构内的间隙位点处。

2. 根据权利要求1所述的发红光磷光体,其中A进一步包含C和Ge中的至少一者。

3. 根据权利要求1所述的发红光磷光体,其中E进一步包含O、F、Cl、Br和I中的至少一者。

4. 根据权利要求1所述的发红光磷光体,其中M为Li、Na、K、Sc、Ca、Mg、Sr、Ba和Y中的至少一者。

5. 根据权利要求1所述的发红光磷光体,其中M为Ca,M'为Sr,A为Si,E为N且RE为Eu。

6. 根据权利要求3所述的发红光磷光体,其中D为Ga。

7. 根据权利要求1所述的发红光磷光体,其中所述发红光磷光体包括Ca、Sr、Si、Ga、N和Eu。

8. 根据权利要求1所述的发红光磷光体,其中所述发红光磷光体由Ca、Sr、Si、Ga、N和Eu组成。

9. 根据权利要求8所述的发红光磷光体,其中所述发红光磷光体为 $Ca_{0.1}Sr_{2.0}Ga_{0.20}Si_{4.80}N_8:Eu$ 。

10. 根据权利要求1所述的发红光磷光体,其中所述发红光磷光体为 $Eu_{0.05}Ca_{0.1}Sr_{1.95}Ga_{0.20}Si_{4.80}N_8$ 。

11. 一种白光照明源,其包括:

激发源,其具有在200nm到480nm范围内的发射波长;

根据权利要求1所述的发红光磷光体,所述发红光磷光体经配置以吸收来自所述激发源的激发辐射并发射具有大于600nm的峰值发射波长的光;以及

发黄光磷光体和发绿光磷光体中的至少一者。

12. 根据权利要求11所述的白光照明源,其中所述发红光磷光体具有式 $Ca_{0.1}Sr_{2.0}Ga_{0.20}Si_{4.80}N_8:Eu$ 。

13. 根据权利要求11所述的白光照明源,其中所述发黄光磷光体和发绿光磷光体中的至少一者具有式 $Ce:Lu_3Al_5O_{12}$ 。

14. 根据权利要求11所述的白光照明源,其中所述激发源具有在420nm到470nm范围内的发射波长。

15. 一种发红光磷光体,其包括由化学式 $Eu_{0.05}Ca_{0.1}Sr_{1.95}Ga_{0.20}Si_{4.80}N_8$ 表示的基于氮化物的组合物,其中所述发红光磷光体具有 $Sr_2Si_5N_8:Eu$ 的一般结晶结构,Ga取代所述一般结晶结构内的Si,且Ca实质上位于所述一般结晶结构内的间隙位点处。

16. 一种白光照明源,其包括:

激发源,其具有在200nm到480nm范围内的发射波长;

根据权利要求15所述的发红光磷光体,所述发红光磷光体经配置以吸收来自所述激发源的激发辐射并发射具有大于600nm的峰值发射波长的光;以及

发黄光磷光体和发绿光磷光体中的至少一者。

17. 根据权利要求16所述的白光照明源,其中所述发黄光磷光体和发绿光磷光体中的至少一者具有式 $\text{Ce:Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 。

18. 根据权利要求16所述的白光照明源,其中所述激发源具有在420nm到470nm范围内的发射波长。

基于氮化物的发红光磷光体及含该磷光体的白光照明源

[0001] 本申请为申请日2013年07月7日,申请号201380044345.0,名称为“基于氮化物的发红光磷光体”的发明专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明的实施例涉及基于氮化物的发红光磷光体组成及含该磷光体的白光照明源。

背景技术

[0003] 许多发红光磷光体是源自氮化硅(Si_3N_4)。氮化硅的结构包括在稍微扭曲的 SiN_4 四面体骨架中结合的Si层和N层。 SiN_4 四面体是通过共享氮角来接合以使得每一氮为三个四面体共用。例如,参见汉普夏(S.Hampshire),“氮化硅陶瓷-结构、加工和特性的综述(Silicon nitride ceramics-review of structure,processing,and properties)”,材料和制造工程成就杂志(Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering),第24卷,第1期,9月(2007),第43-50页。基于氮化硅的发红光磷光体的组成通常涉及通过诸如Al等元素取代 SiN_4 四面体中心处的Si;这主要用于改良磷光体的光学特性,例如发射强度和峰值发射波长。

[0004] 然而,铝取代的结果在于,由于 Si^{4+} 被 Al^{3+} 代替,因此被取代化合物丢失一个正电荷。通常基本上采用两种方式来实现电荷平衡:在一个方案中, Al^{3+} 取代 Si^{4+} 伴随 O^{2-} 取代 N^{3-} ,以使丢失的正电荷与丢失的负电荷对抗平衡。这使得四面体网络具有 Al^{3+} 或 Si^{4+} 作为四面体中心的阳离子,且结构中 O^{2-} 或 N^{3-} 阴离子位于四面体的角。由于尚未准确得知何种四面体具有何种取代,因此用于描述这种情况的命名为 $(\text{Al},\text{Si})_{3-}(\text{N},\text{O})_4$ 。明确地,为实现电荷平衡,对于每一Al取代Si均存在一个O取代N。

[0005] 此外,这些用于电荷平衡的取代机制(O取代N)可结合阳离子的间隙插入来使用。换句话说,将改质阳离子插入晶格位点上的现有原子之间,插入“天然”的孔洞、间隙或通道中。这个机制并不需要改变阴离子结构(换句话说,O取代N),但这并不意味着O取代N不可同时发生。用于电荷平衡的取代机制可结合改质剂阳离子的间隙插入发生。

[0006] 志保井(K.Shioi)等人在“Sr- α - $\text{SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$ 的合成、晶体结构和光致发光(Synthesis,crystal structure,and photoluminescence of Sr- α - $\text{SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$)”,美国陶瓷学会会刊(J.Am.Ceram Soc),93[2]465-469(2010)中已论述在含Sr α - SiAlON 中使用改质阳离子。志保井等人给出这类磷光体的总组成的式: $\text{M}_{m/v}\text{Si}_{12-m-n}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}:\text{Eu}^{2+}$,其中M是诸如Li、Mg、Ca、Y和稀土(除La、Ce、Pr和Eu外)等“改质阳离子”,且v是M阳离子的化合价。如志保井等人所教导, α - SiAlON 的晶体结构是源自化合物 α - Si_3N_4 。为了从 α - Si_3N_4 产生 α - SiAlON ,通过 Al^{3+} 离子部分代替 Si^{4+} 离子,且为了补偿因 Al^{3+} 取代 Si^{4+} 产生的电荷不平衡,用O取代一些N并通过将M阳离子捕集到 $(\text{Si},\text{Al})-(\text{O},\text{N})_4$ 四面体网络内的间隙中来添加一些正电荷(志保井等人将其称为“稳定作用”)。

[0007] 业内已经广泛研究具有通式 $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ (其中M为Ca、Sr或Ba)的掺杂铕的碱土金属氮

化硅磷光体,例如参见范克瑞维尔于埃因霍温科技大学(Technical University Eindhoven),2000年1月的PhD论文、美国专利6,649,946和赫佩等人,固体物理与固体化学杂志(J.Phys.Chem.Solids.)2000,61:2001-2006。这个磷光体家族是在600nm到650nm的波长下以高量子效率发射。其中,纯 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 具有最高量子效率且在约620nm的峰值波长下发射。业内熟知,这种红光氮化物磷光体在介于60°C到120°C范围内的温度和介于40%到90%范围内的环境相对湿度的LED操作条件下具有较差稳定性。

[0008] 多个小组已使用基于含氧 $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 的材料来进行实验,这些材料还可含有其它金属。例如,参见美国专利7,671,529和6,956,247以及美国公开申请案2010/0288972、2008/0081011和2008/0001126。然而,已知这些含氧材料在高温和高相对湿度(RH)(例如85°C和85%RH)的组合条件下展现较差稳定性。

[0009] 人们认为,业内所报道的电荷补偿形式不会减弱热/湿度老化对磷光体的影响,似乎其也不会产生提高峰值发射波长而很少或实质上不改变光发射强度的有益结果。

[0010] 业内需要基于氮化物的稳定硅磷光体和基于 $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 的稳定磷光体,其中:峰值发射波长在红色以及其它色彩的较宽范围内;且磷光体的物理特性(例如温度和湿度稳定性)增强。

发明内容

[0011] 本发明的实施例提供基于氮化物的磷光体,其具有基于 $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 的化学组成,其中用第IIIB行元素(尤其Al)取代Si,且将阳离子实质上以取代方式纳入磷光体晶体结构中用于电荷平衡。这些磷光体材料可经配置以将峰值发射波长扩展到红色的更长波长,并增强磷光体的物理特性,尤其显著改良温度和湿度稳定性。

[0012] 本发明的至少一个实施例涉及由通式 $\text{M}'_x\text{M}''_{2\text{A}5-y}\text{D}_y\text{E}_8:\text{RE}$ 表示的基于氮化物的磷光体组成。此处, M' 为1+阳离子、2+阳离子和3+阳离子中的至少一者,且 M'' 为Mg、Ca、Sr、Ba和Zn中的至少一者。A为Si、C和Ge中的至少一者。元素D以取代方式代替A组份,其中D是选自由周期表的第IIIB行元素组成的群组。在一个实施例中,D为B、Al和Ga中的至少一者。为了对用D取代A进行电荷补偿,将改质剂阳离子 M' 添加到磷光体中。 M' 为 Li^{1+} 、 Na^{1+} 、 K^{1+} 、 Sc^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 和 Y^{3+} 中的至少一者,且实质上将这个改质剂阳离子插入磷光体的间隙中。E为3-阴离子、2-阴离子和1-阴离子中的至少一者,且可为 O^{2-} 、 N^{3-} 、 F^{1-} 、 Cl^{1-} 、 Br^{1-} 和 I^{1-} 中的至少一者。稀土活化剂RE为Eu、Ce、Tb、Pr和Mn中的至少一者;且所给出y是 $0.01 \leq y < 4$,且x乘以 M' 的化合价等于y。

[0013] 在本文中,RE表示磷光体活化剂且符号“:RE”表示掺杂有稀土,其通常是以取代方式掺杂,但也可包含在磷光体材料的结晶结构内的晶界处、粒子表面上和间隙位点中掺杂。通常,如本文所描述的基于氮化物的2-5-8化合物的结晶结构可具有选自 $\text{Pmn}2_1$ 、Cc、其衍生物或其混合物的空间群。在一些实例中,空间群为 $\text{Pmn}2_1$ 。此外,应注意,在材料科学理论中,纯结晶材料的空位密度根据晶体的热均衡条件可为现有晶格位点的大约每百万一百份。因此,较小百分比的电荷平衡离子可实际上终止于空金属离子位点中而非间隙位点中,即电荷平衡离子先填充空位再填充间隙位点。

[0014] 在替代实施例中,驻留于晶体间隙中的改质剂阳离子 M' 是选自由以下组成的群组:包含 Ca^{2+} 在内的碱土和元素 Li^{1+} 、 Y^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 和一或多种稀土(RE),每一种置于间隙中

的改质剂阳离子均可个别或以组合使用。条件是改质剂阳离子的化合价的总和等于因第IIIB行元素取代A引起的电荷不平衡。

[0015] 由于阳离子的化学计量下标将大于2,因此可立即看到所检查磷光体具有实质上添加到本发明磷光体间隙中的改质剂阳离子。传统的 $M_2Si_5N_8$ 发红光磷光体的下标等于2。当这个数值大于2时,可推断出过量阳离子并未驻留于已占据晶格位点上;而是将所添加的改质剂阳离子插入“天然”存在于主体磷光体的结晶结构中的间隙、孔洞或通道中。这些间隙可为未占据晶格位点。

[0016] 根据本发明通过纳入实质上置于间隙中的改质剂阳离子来对 Si^{4+} 取代进行电荷平衡产生意外益处,即,使峰值发射波长朝向光谱的红端增加。根据一些实施例,这种增加等于或大于约6nm。与发射波长增加一起出现的意外结果是实质上维持光发射强度。根据一些实施例,伴随取代改质和间隙改质可见的强度相对于改质前强度的减弱小于10%。

[0017] 根据本发明通过纳入实质上置于间隙中的改质剂阳离子来对 Si^{4+} 取代进行电荷平衡产生意外益处,即,磷光体在高温和高湿度的老化条件下的稳定性增强。磷光体的组成经配置以使得在85℃和85%湿度下老化1,000小时后光致发光强度的偏差不大于约30%。磷光体的组成进一步经配置以使得在85℃和85%湿度下老化1,000小时后,每一色度坐标的坐标偏差CIE Δx 和CIE Δy 小于或等于约0.03。

[0018] 在本发明的另一个实施例中,间隙改质剂阳离子对 Si^{4+} 取代进行的电荷平衡伴随一定程度的 O^{2-} 取代 N^{3-} 。换句话说,在这个实施例中,实质上置于间隙中的改质剂阳离子的电荷平衡机制仅部分地平衡电荷的不平衡,且剩余部分由 O^{2-} 取代 N^{3-} 完成。“不完全”电荷平衡的原因可能在于,改质剂阳离子的化合价低于原本应具有的化合价,例如在使用 Li^+ 和 Ca^{2+} 而非 Ca^{2+} 和 Y^{3+} 时。另一选择为,改质剂阳离子的选择应使化合价较高(2+、3+或甚至5+阳离子),且因所放置改质阳离子较少而使电荷平衡不完全。

[0019] 根据本发明的实施例,磷光体经配置以在蓝光激发下发射波长大于约600nm的光,其中蓝光可定义为波长介于约420nm到约470nm范围内的光。本发明磷光体还可通过波长较短(例如约250nm到约420nm)的辐射来激发,但当激发辐射呈x射线或UV形式时,提供单独发蓝光磷光体以向白光光源的所需白光贡献蓝光分量。常见蓝光激发源是发射峰值在约460nm的InGaN LED或GaN LED。

[0020] 本发明的实施例还包含白光照明源,其包括发蓝光的InGaN发光二极管(LED)和本文所描述的任一发红光磷光体。其还可包含发黄光磷光体和/或发绿光磷光体。在一个实施例中,发绿光磷光体具有式 $Ce:Lu_3Al_5O_{12}$ 。本发明实施例的两种例示性发红光磷光体为 $Eu_{0.05}Ca_{0.1}Sr_{1.95}Si_{4.8}Al_{0.2}N_8$ 和 $Eu_{0.05}Ca_{0.1}Sr_{1.95}Si_{4.8}Bo_{0.2}N_8$ 。

[0021] 本发明的至少一个实施例是基于 $M_2Si_5N_8$ (所谓的“258”化合物)的改质形式,其中M为碱土。对258化合物的改质包含用周期表第IIIB行元素B、Al、Ga和/或In、尤其Al取代Si,其中电荷补偿可通过将所谓的改质剂阳离子实质性间隙插入磷光体主体晶体结构中来完成。改质剂阳离子具有多种化合价,且包含 Li^+ 、 Ca^{2+} 和 Y^{3+} 。对258改质的优点包含朝向光谱的深红端增加峰值发射波长和增强在高温和高湿度条件下的稳定性。

[0022] 磷光体可包括由化学式 $M_{(x/v)}M'_{2A_{5-y}D_yN_{8-z}E_p}:RE$ 表示的基于氮化物的组成,其中:M是至少一种具有化合价v的单价、二价或三价金属; M' 为Mg、Ca、Sr、Ba和Zn中的至少一者;A为Si、C和Ge中的至少一者;D为B、Al和Ga中的至少一者;E是至少一种具有化合价w的五价、

六价或七价非金属；且RE为Eu、Ce、Tb、Pr和Mn中的至少一者；其中 $x=y-3z+p(8-w)$ ，其中y满足 $0.1 \leq y < 1.1$ ，且其中磷光体具有 $M'_2A_5N_8$ ：RE的一般结晶结构，D取代所述一般结晶结构内的A，E取代所述一般结晶结构内的N，且M实质上位于所述一般结晶结构内的间隙位点处。此外，发红光磷光体可是选自由以下组成的群组： $Eu_{0.05}Ca_{0.1}Sr_{1.95}B_{0.2}Si_{4.8}N_8$ ； $Eu_{0.05}Ca_{0.1}Sr_{1.95}Al_{0.2}Si_{4.8}N_8$ ； $Eu_{0.05}Ca_{0.1}Sr_{1.95}Ga_{0.2}Si_{4.8}N_8$ ； $Eu_{0.05}Sr_{1.95}Al_{0.2}Si_{4.8}N_8$ ； $Eu_{0.05}Sr_{1.95}B_{0.2}Si_{4.8}N_{7.93}$ ； $Eu_{0.05}Sr_{1.95}Al_{0.2}Si_{4.8}N_{7.93}$ ； $Eu_{0.05}Sr_{1.95}Ga_{0.2}Si_{4.8}N_{7.93}$ ；添加有 Ca_3N_2 的 $Eu_{0.05}Sr_{1.95}Si_5N_8$ ；添加有BN的 $Eu_{0.05}Sr_{1.95}Si_5N_8$ ；添加有AlN的 $Eu_{0.05}Sr_{1.95}Si_5N_8$ ；和添加有GaN的 $Eu_{0.05}Sr_{1.95}Si_5N_8$ 。

[0023] 发红光磷光体可包括由化学式 $M'_2Si_{5-y}D_yN_{8-z}$ ：RE表示的基于氮化物的组成，其中M'为Mg、Ca、Sr、Ba和Zn中的至少一者；D为B、Al和Ga中的至少一者；且RE为Eu、Ce、Tb、Pr和Mn中的至少一者；其中 $y=3z$ ，磷光体具有 $M'_2Si_5N_8$ ：RE的一般结晶结构，且Al取代所述一般结晶结构内的Si。此外，发红光磷光体可经配置，其中M'为Sr，D为Si，且RE为Eu。发红光磷光体可经配置，其中所述发红光磷光体由Sr、Si、Al、N和Eu组成。发红光磷光体可经配置，其中y满足 $0.1 \leq y < 0.4$ 。发红光磷光体可经配置，其中z满足 $0.05 \leq z < 0.09$ 。发红光磷光体可经配置，其中磷光体吸收波长介于约200nm到约470nm范围内的辐射且发射光致发光峰值发射波长大于623nm的光。磷光体可经配置，其中磷光体是选自由以下组成的群组： $Eu_{0.05}Sr_{1.95}B_{0.2}Si_{4.8}N_{7.93}$ ； $Eu_{0.05}Sr_{1.95}Al_{0.2}Si_{4.8}N_{7.93}$ ；和 $Eu_{0.05}Sr_{1.95}Ga_{0.2}Si_{4.8}N_{7.93}$ 。

[0024] 具有基于氮化物的组成的发红光磷光体可包括：元素M，其中M为Li、Na、K、Sc、Ca、Mg、Sr、Ba和Y中的至少一者；元素M'，其中M'为Mg、Ca、Sr、Ba和Zn中的至少一者；硅；铝；氮；和元素RE，其中RE为Eu、Ce、Tb、Pr和Mn中的至少一者；其中所述发红光磷光体具有 $M'_2Si_5N_8$ ：RE的一般结晶结构且M和Al纳入其中，且其中所述发红光磷光体经配置以使得在约85℃和约85%相对湿度下老化1,000小时后，每一色度坐标的坐标变化CIE Δx 和CIE Δy 小于或等于约0.03。

[0025] 发红光磷光体可包括由化学式 $M_{(x/v)}M'_2Si_{5-x}Al_xN_8$ ：RE表示的基于氮化物的组成，其中：M是至少一种具有化合价v的单价、二价或三价金属；M'为Mg、Ca、Sr、Ba和Zn中的至少一者；且RE为Eu、Ce、Tb、Pr和Mn中的至少一者；其中x满足 $0.1 \leq x < 0.4$ ，且其中所述发红光磷光体具有 $M'_2Si_5N_8$ ：RE的一般结晶结构，Al取代所述一般结晶结构内的Si，且M实质上位于所述一般结晶结构内的间隙位点处。

附图说明

[0026] 在结合附图审阅对本发明特定实施例的以下描述后，那些所属领域技术人员将明了本发明的这些和其它方面和特征，其中：

[0027] 图1显示根据本发明的一些实施例，样品1到4的磷光体的发射光谱；

[0028] 图2显示根据本发明的一些实施例，样品1到4的磷光体的x射线衍射图；

[0029] 图3显示根据本发明的一些实施例，化合物 $Eu_{0.05}Ca_{0.1}Sr_{1.95}Si_{4.8}Al_{0.2}N_8$ （样品2）的激发光谱，所述光谱图解说明磷光体可通过介于电磁光谱的UV到蓝光区域间的辐射来有效激发；

[0030] 图4显示根据本发明的一些实施例，化合物 $Eu_{0.05}Ca_{0.1}Sr_{1.95}Si_{4.8}B_{0.2}N_8$ （样品3）的激发光谱，所述光谱图解说明磷光体可通过介于电磁光谱的UV到蓝光区域间的辐射来有效激

发；

- [0031] 图5显示根据本发明的一些实施例,样品5-8的磷光体的发射光谱;
- [0032] 图6显示根据本发明的一些实施例,样品5-8的磷光体的x射线衍射图;
- [0033] 图7显示根据本发明的一些实施例,样品9-12的磷光体的发射光谱;
- [0034] 图8显示根据本发明的一些实施例,样品9到12的磷光体的x射线衍射图;
- [0035] 图9显示根据本发明的一些实施例,样品13到16的磷光体的发射光谱;
- [0036] 图10显示根据本发明的一些实施例,样品13到16的磷光体的x射线衍射图;
- [0037] 图11显示根据本发明的一些实施例,样品17到21的磷光体的发射光谱;
- [0038] 图12显示根据本发明的一些实施例,样品17到21的磷光体的x射线衍射图;
- [0039] 图13显示根据本发明的一些实施例,样品22到27的磷光体的发射光谱;
- [0040] 图14显示根据本发明的一些实施例,样品22到27的磷光体的x射线衍射图;
- [0041] 图15显示根据本发明的一些实施例,白光LED (3000K) 的发射光谱,所述白光LED (3000K) 包括蓝光InGaN LED、具有式 $\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.1}\text{Sr}_{1.95}\text{Si}_{4.8}\text{Al}_{0.2}\text{N}_8$ 的红光磷光体(样品2)和具有式 $\text{Ce}:\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的绿光磷光体;
- [0042] 图16显示根据本发明的一些实施例,白光LED (3000K) 的发射光谱,所述白光LED (3000K) 包括蓝光InGaN LED、具有式 $\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.1}\text{Sr}_{1.95}\text{Si}_{4.8}\text{B}_{0.2}\text{N}_8$ 的红光磷光体(样品3)和具有式 $\text{Ce}:\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的绿光磷光体;
- [0043] 图17A-17C显示根据本发明的一些实施例,样品1到3和6的磷光体在85℃和85%相对湿度条件下的可靠性测试的结果,其中图17A是光致发光强度(亮度)随时间的变化,图17B是CIE x色度坐标随时间的变化,且图17C是CIE y色度坐标随时间的变化;
- [0044] 图18A-18C显示根据本发明的一些实施例,未经涂布和经 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 涂布的样品33(其具有与样品2相同的组成)的磷光体在85℃和85%相对湿度条件下的可靠性测试的结果,其中图18A是光致发光强度(亮度)随时间的变化,图18B是CIE x色度坐标随时间的变化,且图18C是CIE y色度坐标随时间的变化;
- [0045] 图19显示现有技术掺杂Ce的 Huang YAG 磷光体、现有技术掺杂Eu的(650nm)红光磷光体 CaAlSiN_3 和本发明实施例的630nm掺杂Eu的红光磷光体 $\text{Ca}_{0.1}\text{Sr}_2\text{Si}_{4.8}\text{Al}_{0.2}\text{N}_8$ 的发射光谱;
- [0046] 图20显示根据本发明的一些实施例,样品28到32的磷光体的发射光谱;且
- [0047] 图21显示根据本发明的一些实施例,样品28到32的磷光体的x射线衍射图;
- [0048] 图22显示本发明的一些实施例的发光装置;且
- [0049] 图23A和图23B显示本发明的一些实施例的固态发光装置。

具体实施方式

[0050] 现将参照图式详细描述本发明的实施例,所述实施例是作为本发明的说明性实例来提供,以使那些所属领域技术人员能够实践本发明。值得注意的是,下文图和实例并不打算将本发明的范围限于单一实施例,且通过交换一些或所有所描述或所图解说明的要素可有其它实施例。此外,如果本发明的某些要素可部分地或完全地使用已知组件来实践,则仅描述这些已知组件中对理解本发明所必需的那些部分,且将省略对这些已知组件的其它部分的详细描述,以防模糊本发明。在本说明书中,显示单一组件的实施例不应视为限制性;而是,除非本文另外明确说明,否则本发明打算涵盖包含多个相同组件的其它实施例,且反

之亦然。此外,除非明确阐释,否则申请者并不打算将说明书或权利要求书中的任一术语归为不寻常或特殊含义。此外,本发明涵盖本文中以说明方式提到的已知组件的目前和将来已知的等效物。

[0051] 本发明的一些实施例涉及由通式 $M'_{x}M''_{2A_{5-y}D_yE_8:RE}$ 表示的基于氮化物的磷光体组成。此处, M' 为1+阳离子、2+阳离子和3+阳离子中的至少一者,且 M'' 为Mg、Ca、Sr、Ba和Zn中的至少一者,其是个别或以组合使用。 A 是个别或以组合使用的C、Si和Ge中的至少一者。元素D以取代方式代替 A 组份,其中D是选自由元素周期表的第IIIB行元素组成的群组。本发明中的周期表各行的标记是那些在马克福克斯的书“固体的光学特性 (Optical Properties of Solids)” (牛津大学出版社 (Oxford University Press), 纽约, 2001) 的封面内页中所使用者,其遵循旧IUPAC (国际纯粹化学与应用化学联合会 (International Union of Pure and Applied Chemistry)) 系统。参见[http://en.wikipedia.org/wiki/Group_\(periodic_table\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Group_(periodic_table)), 2013年1月15日最新浏览。在一个实施例中,D为个别或以组合使用的B、Al和Ga中的至少一者。

[0052] 将改质剂阳离子 M' 添加到磷光体中以对D取代A进行电荷补偿。特定来说, M' 为个别或以组合使用的 Li^{1+} 、 Na^{1+} 、 K^{1+} 、 Sc^{3+} 、 Ca^{2+} 和 Y^{3+} 中的至少一者。 M' 为式 $M_2Si_5N_8$ 中除化学计量量“2”的二价金属M外使用的额外阳离子,且因此称这种改质剂阳离子已实质上插入磷光体间隙中。关于这个位点的性质将在下文命名法部分中进一步描述。

[0053] 本发明磷光体的通式中的E为3-阴离子、2-阴离子和1-阴离子中的至少一者。特定来说,E可为个别或以组合使用的 O^{2-} 、 N^{3-} 、 F^{1-} 、 Cl^{1-} 、 Br^{-} 和 I^{-} 中的至少一者。稀土RE为Eu、Ce、Tb、Pr和Mn中的至少一者;且所给出y是 $0.01 \leq y \leq 1.0$ 。参数y的值可同时定义为x的值乘以 M' 的化合价;这是实现电荷平衡的条件。

[0054] 如上文所论述, M' 阳离子是“改质剂”阳离子,其是用来表示实质上引入间隙中而非通过取代机制引入以实现晶体结构的电荷平衡和/或稳定作用的阳离子的专门术语。间隙位点是根据主体构成原子的排列方式(堆积或堆叠)存在于晶格中的空腔、孔洞或通道。要将占据晶体间隙的掺杂物原子与这些以取代方式引入的原子区分开;在所述后一种机制中,掺杂物原子代替驻留于晶格位点上的主体原子。所述两种机制在磷光体中实现电荷平衡的方式的不同之处将由主体的化学计量式来表现。

[0055] 在以下揭示内容中,将论述已知 $(Sr_{1-x}Ca_x)_2Si_5N_8:Eu^{2+}$ 组成,然后对本发明实施例的间隙位点的性质进行一定简短评论。随后,本发明将呈现基于本发明的 $M'_{x}M''_{2A_{5-y}D_yE_8:RE}$ 实施例的磷光体,给出其优点和特性以及这些磷光体与现有技术不同之处。将给出特定实例,包含其中取代 Si^{4+} 的第IIIB行元素为 Al^{3+} 且其中改质阳离子为 Ca^{2+} 的磷光体。最后,将论述用于形成白光LED的本发明的发红光氮化物磷光体,以及显示本发明磷光体的热和化学稳定性的加速老化结果。

[0056] 已知 $(Sr_{1-x}Ca_x)_2Si_5N_8:Eu^{2+}$ 组成的论述

[0057] 朴等人已在标题为“(Sr_{1-x}Ca_x)₂Si₅N₈:Eu²⁺固溶体的制备和其发光特性 (Preparation of (Sr_{1-x}Ca_x)₂Si₅N₈:Eu²⁺ solid solutions and their luminescence properties)”的论文,电化学协会杂志 (J. of the Electrochem. Soc.) 153 (12) H232-H235 (2006) (“预备论文 (Preparation Paper)”) 中论述基于 $(Sr_{1-x}Ca_x)_2Si_5N_8:Eu^{2+}$ 的组成。如朴等人在预备论文中所教导,“...Ca²⁺在 $(Sr_{1-x}Ca_x)_2Si_5N_8:Eu^{2+}$ 中的溶体限于x=0.5的组成。在

($\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x$) $_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 中组成为 $x=0.6$ 时出现第一 $[\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8]$ 相。两相在 $0.5 < x < 0.75$ 范围内共存,其中发生斜方结构到单斜结构的转变”。朴等人阐明 Ca^{2+} 改质剂阳离子在红光氮化物磷光体中的位置:“占据 $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 离子的位置的掺杂 Eu^{2+} 离子排列在由 Si_6N_6 环分别沿两相的 $[100]$ 和 $[010]$ 方向形成的通道中”。当在 $[\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8]$ 相中将 Ca^{2+} 含量增加到 $x=0.5$ 时,形成 $\text{SrCaSi}_5\text{N}_8$,“晶粒结晶更佳,且[晶粒的]大小增加”。这将增强光学特性。当 x 增加到0.6 (60原子%)时,“SEM图像指示存在两个具有不同形态的相”。参见朴等人,预备论文,第H233页。

[0058] 朴等人在论文中在一定程度上阐释本发明红光氮化物磷光体中的改质剂阳离子间隙位点的性质。在 $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ (其中 $\text{M}=\text{Sr}$ 和 Ca) 中每个晶胞具有两个结晶 M 位点;这是这些化合物有两条发射带的原因。然而,在 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 系列中,仅见到一条宽带发射。这表明两个位点具有非常相似的晶体环境,或富含 N^{3-} 的网络中的 Eu^{2+} 离子对两个位点具有不同配位(每一 M 位点周围且与其结合的 N^{3-} 阴离子的数目)的事实并不特别敏感。参见朴等人,预备论文,第H234页。

[0059] 朴等人教导,当添加 Ca^{2+} 来取代 $[\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8]$ 相中的 Sr 时,发射偏移 to 更长波长,直到 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ (具有2原子% Eu) 系列中的 $x=0.5$ 的点。 Eu^{2+} 发射带从 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 的617nm红移到 $\text{SrCaSi}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 的632nm,其中 Eu 浓度在两种情形下均为2原子%。在两种情形下,配位数为10的 Ca^{2+} 和 Sr^{2+} 离子的离子半径分别为1.23 Å和1.36 Å。因此,在 Ca^{2+} 离子取代 $[\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8]$ 相中的 Sr^{2+} 位点时,在x射线衍射(XRD)实验中可见到 M-N 键长和晶格参数减小。 Ca-N 键相对于 Sr-N 的较短平均距离使 Eu^{2+} 离子经历较强的晶体场强度,所述晶体场强度与化学键长的5次方成反比。参见朴等人,预备论文,第H234页。

[0060] 根据朴等人,发射强度随 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 磷光体中 Ca^{2+} 含量增加而减小。这由朴等人在第H235页予以解释;尽管细节太复杂而无法详述于此,但强度减小必然与 Eu^{2+} 离子的配位方式和与激发态过渡相关的能阶图有关。参见朴等人,预备论文,第H235页。

[0061] 本发明实施例的间隙位点的性质

[0062] 尽管不希望受限于关于本发明实施例的改质阳离子间隙位点的性质的任一具体理论,但论述已知理论有帮助或可按其推导。由于在本发明中使用术语“间隙位点”来描述插入电荷平衡改质剂阳离子的位点,因此这主要涉及命名法。(读者将记起,诸如 Ca^{2+} 等改质剂阳离子可用于对因 Al^{3+} 取代 Si^{4+} 产生的电荷不平衡进行电荷平衡)。选择术语“间隙”来强调改质剂阳离子通常并不代替或取代晶格位点上的现有离子的事实。如先前所强调,改质剂阳离子是添加到现有结晶主体结构中的阳离子。

[0063] 即,在文献中似乎并不存在过多关于这些间隙位点的性质(包含其在经改质 $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 晶胞中的位置或数量)的信息。可能存在一些数据指示其是未占据 M 位点。如谢等人在标题为“用于发白光二极管的基于 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{Eu}^{2+}$ 的红光磷光体的简单有效的合成途径(A simple,efficient synthetic route to $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{Eu}^{2+}$ -based red phosphors for white light-emitting diodes)”,化学学报(Chem.Mater.) 2006,18,5578-5583的论文中所教导,在至少一个合成 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 的实验中,位点占据分率对于 $\text{Sr}1$ 位点为90.7%且对于 $\text{Sr}2$ 位点为88.9%,从而提醒读者,每个晶胞具有两个 M 位点。谢等人将此描述为“ Sr 在两个位点处的轻微缺陷”。在材料科学理论中,纯结晶材料的空位密度根据所产生晶体的热均衡条件应为现有晶格位点的大约每百万一百份。因此,较小百分比的电荷平衡离子可实际上终止于诸如 $\text{Sr}/\text{Ca}/\text{Eu}$ 晶格位点等空金属离子位点中,即电荷平衡离子先填充空位再填充间隙位

点。

[0064] 基于 $M'_x M''_y A_{5-y} D_y E_8 : RE$ 的本发明磷光体的论述

[0065] 本发明的实施例涉及由通式 $M'_x M''_y A_{5-y} D_y E_8 : RE$ 表示的基于氮化物的磷光体组成。此处, M' 为1+阳离子、2+阳离子和3+阳离子中的至少一者,且 M'' 为Mg、Ca、Sr、Ba和Zn中的至少一者。A为Si和Ge中的至少一者。元素D以取代方式代替A组份,其中D是选自周期表的第IIIB行元素组成的群组。在一个实施例中,D为B、Al和Ga中的至少一者。

[0066] 为了对D取代A进行电荷补偿,将改质剂阳离子 M' 添加到磷光体中。 M' 为 Li^{1+} 、 Na^{1+} 、 K^{1+} 、 Sc^{3+} 、 Ca^{2+} 和 Y^{3+} 中的至少一者,且这种改质剂阳离子实质上插入磷光体间隙中,E为3-阴离子、2-阴离子和1-阴离子中的至少一者,并可为 O^{2-} 、 N^{3-} 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 和 I^- 中的至少一者。稀土RE为Eu、Ce、Tb、Pr和Mn中的至少一者;且所给出y是 $0.01 \leq y < 1.0$,且x乘以 M' 的化合价等于y。

[0067] 在替代实施例中,实质上驻留于晶体间隙中的改质剂阳离子 M' 是选自以下组成的群组:包含 Ca^{2+} 在内的碱土和元素 Li^{1+} 、 Zn^{2+} 、 Y^{3+} 和一或多种稀土(RE),这些置于间隙中的改质剂阳离子中的每一者是个别或以组合使用。

[0068] 在将稀土活化剂离子插入主体中代替晶格位点处的碱土原子时发生上文所论述的取代机制,由此将“普通陶瓷”转换成磷光体。但取代事件可以其它方式进行:例如当处在 SiN_4 四面体中心处的Si被Al代替时也可发生取代。这可改良光学特性。然而,所属领域技术人员将注意到,Al/Si取代呈现的结果与Eu/碱土取代不同:由于二价碱土阳离子被二价稀土阳离子代替,而 Al^{3+} 取代 Si^{4+} 使主体丢失一个正电荷,因此在后一情形下取代为电荷中性取代。这个丢失的正电荷可经磷光体材料的进一步改质来平衡。在替代机制中,稀土活化剂的掺杂还可位于间隙位点上;例如,已知Eu驻留于 $\beta-SiAlON$ 磷光体的间隙位点上。

[0069] 文献已报道两种通常用来对丢失正电荷进行电荷平衡的方式。在一个方案中, Al^{3+} 取代 Si^{4+} 伴随 O^{2-} 取代 N^{3-} ,以使丢失的正电荷与丢失的负电荷对抗平衡。这使得四面体的网络可变地在其中心处具有 Al^{3+} 或 Si^{4+} 阳离子,且在其角处具有 O^{2-} 对 N^{3-} 阴离子的组合。由于尚未准确得知何种四面体具有何种取代,因此用于描述这种情况的命名为 $(Al, Si) - (N, O)_4$ 。明确地,为实现电荷平衡,对于每一Al代替Si均存在一个O取代N。然而,本发明的实施例并未利用 O^{2-} 取代 N^{3-} 作为主要的电荷平衡方式,而是倾向于提供实质上位于间隙的改质剂阳离子,但这并不意味着不可结合改质剂阳离子使用 O^{2-} 取代 N^{3-} 。

[0070] 对丢失正电荷进行电荷平衡的第二种方式和本发明者在本发明中所利用的主要方法是将额外正电荷实质上供应到晶体间隙中。本发明者实施一系列实验,其中用第IIIB行元素取代Si,使用 Ca^{2+} 和/或 Sr^{2+} 作为改质剂阳离子。

[0071] 本发明一些实施例的包含对N的取代以及额外阳离子以实现第IIIB族元素取代Si或等价元素的电荷平衡的磷光体的一般代表可包括由化学式 $M_{(x/v)} M'_y A_{5-y} D_y N_{8-z} E_p : RE$ 表示的基于氮化物的组成,其中:M是至少一种具有化合价v的单价、二价或三价金属; M' 为Mg、Ca、Sr、Ba和Zn中的至少一者;A为Si、C和Ge中的至少一者;D为B、Al和Ga中的至少一者;E是至少一种具有化合价w的五价、六价或七价非金属;且RE为Eu、Ce、Tb、Pr和Mn中的至少一者;其中 $x = y - 3z + p(8 - w)$,其中y满足 $0.1 \leq y < 1.1$,且其中磷光体具有 $M'_2 A_5 N_8 : RE$ 的一般结晶结构,D取代所述一般结晶结构内的A,E取代所述一般结晶结构内的N,且M实质上位于所述一般结晶结构内的间隙位点处。

[0072] 在第一系列实验(表示为样品1-4)中,评估作为Si的潜在取代物的周期表的第IIIB行元素。用于合成“基础化合物”(即不含第IIIB行内容物的磷光体)的起始材料是分别作为铕源、铈源、钙源、硅源的 EuCl_3 、 Sr_3N_2 、 Ca_3N_2 和 Si_3N_4 粉末。当然,任一氮化物盐均可提供氮。用于取代Si的三种来自周期表第III行的元素为Al、B和Ga。关于这个系列化合物的实验细节提供于表2A和表2B中。包含取代硅的第IIIB行元素的样品1-4的化合物的化学计量组成按B、Al和Ga的原子量递增顺序为:对于含硼化合物为 $\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.1}\text{Sr}_{1.95}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{4.8}\text{N}_8$;对于含Al化合物为 $\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.1}\text{Sr}_{1.95}\text{Al}_{0.2}\text{Si}_{4.8}\text{N}_8$,且对于含Ga化合物为 $\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.1}\text{Sr}_{1.95}\text{Ga}_{0.2}\text{Si}_{4.8}\text{N}_8$ 。

[0073] 参考图1,这个系列样品1-4中具有最高光致发光强度的磷光体是含硼化合物;这个样品还展示具有最短峰值发射波长(在约623nm下发射)的磷光体。这组含铝磷光体展现包含这组化合物的对照(即不含第IIIB行取代基的2-5-8磷光体($\text{Eu}_{0.05}\text{Sr}_{1.95}\text{Si}_5\text{N}_8$))的光致发光强度在内最低的光致发光强度。换句话说,甚至对照化合物 $\text{Eu}_{0.05}\text{Sr}_{1.95}\text{Si}_5\text{N}_8$ 也展现高于含铝化合物的光致发光强度。在单独实验中,含铝样品的光致发光强度可通过在较高温度下烧结进一步增加。还应注意,含有B和Ga的样品在XRD数据中并不显示显著 2θ 度数偏移,这可指示在这些样品中可能并未发生Si的取代。例如,B可能已经蒸发或可能已与诸如Sr等其它元素形成杂质相,且2-5-8材料(很少或无B取代Si)仍为主相。

[0074] 在第二系列实验(表示为样品5-8)中,评估作为Si的潜在取代物的周期表的第IIIB行元素,但在所述第二组中不含钙。而是为实现电荷平衡,用氧取代氮。氧是以原材料粉末 SiO_2 和 Al_2O_3 形式供应。当然,在这些情况下,原料粉末 SiO_2 和 Al_2O_3 还用作硅和铝的来源或潜在来源以及氧的来源。关于利用氧来电荷平衡的这个系列化合物的实验细节提供于表3A和表3B中。通过氧取代氮来对B、Al和/或Ga取代Si进行电荷平衡的样品5-8化合物的化学计量组成按所述顺序为:对于含硼化合物为 $\text{Eu}_{0.05}\text{Sr}_{1.95}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{4.8}\text{O}_{0.2}\text{N}_{7.8}$;对于含Al化合物为 $\text{Eu}_{0.05}\text{Sr}_{1.95}\text{Al}_{0.2}\text{Si}_{4.8}\text{O}_{0.2}\text{N}_{7.8}$,且对于含Ga化合物为 $\text{Eu}_{0.05}\text{Sr}_{1.95}\text{Ga}_{0.2}\text{Si}_{4.8}\text{O}_{0.2}\text{N}_{7.8}$ 。

[0075] 参考图5,这个系列(样品5-8)中具有最高光致发光强度的磷光体为对照化合物 $\text{Eu}_{0.05}\text{Sr}_{1.95}\text{Si}_5\text{N}_8$ 。这似乎可指示,至少对于这个系列实验来说,添加氧会减弱光致发光强度。

[0076] 在第三系列实验(表示为样品9-12)中,比较通过间隙Ca进行电荷平衡的化合物对通过取代氧进行电荷平衡的化合物,两种电荷平衡均为Al取代Si所必需。进一步比较这些化合物与含Al但未引发有意电荷平衡机制的磷光体。关于这个系列化合物的实验细节提供于表4A和表4B中。样品9-12的化合物的化学计量组成为: $\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.1}\text{Sr}_{1.95}\text{Al}_{0.2}\text{Si}_{4.8}\text{N}_8$,所述化合物中已用第IIIB行元素Al取代Si,且通过间隙Ca来实现电荷平衡; $\text{Eu}_{0.05}\text{Sr}_{1.95}\text{Al}_{0.2}\text{Si}_{4.8}\text{O}_{0.2}\text{N}_{7.8}$,所述化合物中还已用第IIIB行元素Al取代Si,但这次是通过用氧取代氮来实现电荷平衡; $\text{Eu}_{0.05}\text{Sr}_{1.95}\text{Al}_{0.2}\text{Si}_{4.8}\text{N}_{7.93}$,所述化合物中利用氮缺乏来对Al取代Si进行电荷平衡;和最后,对照为 $\text{Eu}_{0.05}\text{Sr}_{1.95}\text{Si}_5\text{N}_8$ 。

[0077] 参考图7,这个系列(样品9-12)中具有最高光致发光强度的磷光体还为对照化合物 $\text{Eu}_{0.05}\text{Sr}_{1.95}\text{Si}_5\text{N}_8$,但利用间隙Ca来进行电荷平衡的经Al取代的化合物展现几乎一样高的光致发光强度。数据进一步显示,这种化合物的取代和随后的电荷平衡使峰值发射强度向更长波长偏移。这与“常规” $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 化合物中用Ca取代Sr时见到的波长偏移相反。所述后一观察在从白光LED产生白光照明时对于色彩还原有多个有利之处。从本发明者所实施的实验可推断出,由于Al取代Si,通过Ca完成的实质上间隙性电荷平衡是必需的。

[0078] 在第四系列实验(表示为样品13-16)中,评估作为Si的潜在取代物的周期表的第IIIB行元素,但在这个系列中未实现有意电荷平衡。所述后一陈述意味着,未添加诸如Ca等间隙阳离子;未用氧取代氮(因此这些式显示氮的化学计量含量为8)。关于这个系列化合物的实验细节提供于表5A和表5B中。在这个系列实验中,本发明者认为,一些氮位点可为空位以平衡电荷。基于这个利用氮缺陷来实现电荷平衡的假设,预期样品13-16的化合物的化学计量组成为: $\text{Eu}_{0.05}\text{Sr}_{1.95}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{4.8}\text{N}_{7.93}$,所述化合物中第IIIB行元素B已取代Si,且未进一步尝试电荷平衡; $\text{Eu}_{0.05}\text{Sr}_{1.95}\text{Al}_{0.2}\text{Si}_{4.8}\text{N}_{7.93}$,所述化合物中第IIIB行元素Al也已取代Si,且也未尝试电荷平衡;和 $\text{Eu}_{0.05}\text{Sr}_{1.95}\text{Ga}_{0.2}\text{Si}_{4.8}\text{N}_{7.93}$,所述化合物中第IIIB行元素Ga已取代Si,且也未进一步尝试电荷平衡。这个系列的对照也为 $\text{Eu}_{0.05}\text{Sr}_{1.95}\text{Si}_5\text{N}_8$ 。

[0079] 本发明一些实施例的包含N缺乏以实现第IIIB族元素取代Si或等价元素的电荷平衡的发红光磷光体的一般代表可包括由化学式 $\text{M}'_2\text{Si}_{5-y}\text{D}_y\text{N}_{8-z}:\text{RE}$ 表示的基于氮化物的组成,其中 M' 为Mg、Ca、Sr、Ba和Zn中的至少一者;D为B、Al和Ga中的至少一者;且RE为Eu、Ce、Tb、Pr和Mn中的至少一者;其中 $y=3z$,磷光体具有 $\text{M}'_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{RE}$ 的一般结晶结构,且Al取代所述一般结晶结构内的Si。此外,发红光磷光体可经配置,其中 M' 为Sr,D为Si,且RE为Eu。发红光磷光体可经配置,其中所述发红光磷光体由Sr、Si、Al、N和Eu组成。发红光磷光体可经配置,其中y满足 $0.1 \leq y < 0.4$ 。发红光磷光体可经配置,其中z满足 $0.05 \leq z < 0.09$ 。

[0080] 参考图9,这个系列(样品13-16)中具有最高光致发光强度的磷光体为含硼化合物。强度次高者是两种具有实质上相同强度的化合物:含镓化合物和对照。含铝化合物具有显著较低的光致发光强度。令人感兴趣的是,人们注意到,在这个系列中,对照、含B和含Ga样品(样品15和16)展现的峰值发射波长为约624nm。根据一些实施例,B和Ga可能不取代Si,而是用作助熔剂。所述陈述是根据实验作出,其中x射线衍射峰并未因取代而偏移;此外,峰值发射波长在这些实验中也未偏移。令人感兴趣的是,人们注意到,与经Ca电荷平衡的样品(样品2)相比,所述经N缺乏电荷平衡的Al取代样品具有较小波长偏移和较低光致发光强度。这可能指示,置于间隙中以供电荷平衡的Ca使波长偏移更远且提高光致发光强度。

[0081] 在第五系列实验(表示为样品17-21)中,评估作为除化学计量式 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 以外的元素的周期表第IIIB行元素。添加到原料粉末混合物中的第IIIB行元素的量约为样品13-16中用量的两倍(即比那些IIIB取代硅的样品低50%)。样品21所添加Ca的量与添加IIIB的样品相同。由于尤其如果不使用单晶x射线衍射方法则难以精确地测定烧结化合物的组成,因此这个系列的化学计量式是通过将Ca、B、Al和Ga阳离子表示为其相应原料粉末盐的“添加剂”来显示。因此,样品17-21的化合物的化学计量式可表示为:添加有 Ca_3N_2 的 $\text{Eu}_{0.05}\text{Sr}_{1.95}\text{Si}_5\text{N}_8$;添加有BN的 $\text{Eu}_{0.05}\text{Sr}_{1.95}\text{Si}_5\text{N}_8$;添加有AlN的 $\text{Eu}_{0.05}\text{Sr}_{1.95}\text{Si}_5\text{N}_8$;添加有GaN的 $\text{Eu}_{0.05}\text{Sr}_{1.95}\text{Si}_5\text{N}_8$;和对照 $\text{Eu}_{0.05}\text{Sr}_{1.95}\text{Si}_5\text{N}_8$ 。关于这个系列化合物的实验细节提供于表6A和表6B中。

[0082] 参考图11,这个系列(样品17-21)中的每一磷光体均展现实质上相同的光致发光强度以及实质上相似的峰值发射波长(约624nm),这指示单纯添加的第IIIB行元素可能不取代硅。

[0083] 在第六系列实验(表示为样品22-27)中,从周期表的第IIIB行选择硼以供进一步研究。例如,参见图1和这组样品1-4中的含硼样品。在这组实验中,硼含量以化学计量方式表示为参数“y”,所述参数“y”具有以下值: $y=0$; $y=0.2$; $y=0.3$; $y=0.4$; $y=0.5$ 和 $y=1.0$ 。

电荷补偿是通过以分别递增的量添加间隙钙来完成。关于这个系列化合物的实验细节提供于表7A和表7B中。样品22-27的磷光体的发射光谱显示于图13中。

[0084] 在第七系列实验(表示为样品28-32)中,从周期表的第IIIB行选择铝以供进一步研究。例如,参见图1和这组样品1-4中的含铝样品。在这组实验中,硼含量以化学计量方式表示为参数“y”,所述参数“y”具有以下值: $y=0.15$; $y=0.2$; $y=0.25$; $y=0.3$ 和 $y=0.4$ 。电荷补偿是通过以分别递增的量添加间隙钙来完成。关于这个系列化合物的实验细节提供于表8A和表8B中。样品28-32的磷光体的发射光谱显示于图20中。

[0085] 实验概念的概述

[0086] 上文所描述的实验结果指示,对于这些实验(可能指示一般趋势),发现第IIIB行元素Al取代Si与Ca作为改质阳离子的组合向较长发射波长的偏移最大,且伴随光致发光强度最少减弱。所使用起始材料的量、峰值波长发射、磷光体的化学计量和对被取代物/添加物的概述显示于下表1中。

[0087] 表1样品2和6的起始材料的量、化学计量和峰值发射波长。

[0088]

样品 1 (对照) $\text{Eu}_{0.05}\text{Sr}_{1.95}\text{Si}_5\text{N}_8$ 峰值发射波长为 623 nm	样品 2 (Al + 间隙 Ca) $\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.1}\text{Sr}_{1.95}\text{Al}_{0.2}\text{Si}_{4.8}\text{N}_8$ 峰值发射波长为 629 nm 光致发光强度与对照相似	样品 2 中起始量 1.64 AlN 和 0.987 Ca_3N_2 使峰值发射波长相对于对照增加 6 nm 样品 2 具有间隙 Ca^{2+} 以对 Al^{3+} 取代 Si^{4+} 进行电荷平衡
样品 5 (对照) $\text{Eu}_{0.05}\text{Sr}_{1.95}\text{Si}_5\text{N}_8$ 峰值发射波长为 623 nm	样品 6 (Al + 可能氧) $\text{Eu}_{0.05}\text{Sr}_{1.95}\text{Al}_{0.2}\text{Si}_{4.8}\text{N}_{7.8}\text{O}_{0.2}$ 峰值发射波长为 629 nm 光致发光强度与对照相似	样品 6 中起始量 0.547 AlN 和 1.36 Al_2O_3 使峰值发射波长相对于对照增加 6 nm 样品 6 具有 O^{2-} 取代 N^{3-} 以对 Al^{3+} 取代 Si^{4+} 进行电荷平衡

[0089]

	似	
--	---	--

[0090] 在表1中所突出的第一实验中, Al^{3+} 取代 Si^{4+} 导致电荷不平衡。样品2的磷光体通过实质上添加到间隙中的 Ca^{2+} 改质剂阳离子来解决电荷不平衡;这使得样品2磷光体的峰值发射波长相对于不含Al或改质剂阳离子的对照增加6 nm。样品2磷光体具有式 $\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.1}\text{Sr}_{1.95}\text{Al}_{0.2}\text{Si}_{4.8}\text{N}_8$,而对照为 $\text{Eu}_{0.05}\text{Sr}_{1.95}\text{Si}_5\text{N}_8$ 。

[0091] 在表1中所突出的第二实验中, Al^{3+} 取代 Si^{4+} 也导致电荷不平衡。然而,在这个实验中,使用较大量的Al,且一些Al呈 Al_2O_3 形式(氧的来源)。在此处, O^{2-} 取代 N^{3-} 为电荷平衡机制,且因此不存在额外钙或不添加钙。结果还为样品6磷光体的峰值发射波长相对于样品5对照增加6 nm。样品6化合物的式为 $\text{Eu}_{0.05}\text{Sr}_{1.95}\text{Al}_{0.2}\text{Si}_{4.8}\text{N}_{7.8}\text{O}_{0.2}$,且对照也为 $\text{Eu}_{0.05}\text{Sr}_{1.95}\text{Si}_5\text{N}_8$ 。

[0092] 然而,如下文所论述,可靠性测试数据显示,根据钙使电荷平衡的本发明磷光体提

供或非常接近照明产业所需要的对湿度和温度的稳定性程度,而根据氧使电荷平衡的磷光体具有相对较差的稳定性。

[0093] 图19显示对以下磷光体的发射光谱的比较:现有技术的掺杂Ce的黄光YAG磷光体;掺杂Eu的(650nm)红光磷光体 CaAlSiN_3 和本发明实施例的630nm掺杂Eu的红光磷光体 $\text{Ca}_{0.1}\text{Sr}_2\text{Si}_{4.8}\text{Al}_{0.2}\text{N}_8$ (样品2)。每一光谱均是在450nm蓝光LED激发源下测量。

[0094] 作为白光LED一部分的本发明红光氮化物

[0095] 图15显示白光LED(3000K)的光谱,所述白光LED(3000K)包括蓝光InGaN LED、具有式 $\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.1}\text{Sr}_{1.95}\text{Si}_{4.8}\text{Al}_{0.2}\text{N}_8$ 的红光磷光体(来自样品2)和具有式 $\text{Ce}:\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的绿光磷光体;且图16显示白光LED(3000K)的光谱,所述白光LED(3000K)包括蓝光InGaN LED、具有式 $\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.1}\text{Sr}_{1.95}\text{Si}_{4.8}\text{B}_{0.2}\text{N}_8$ 的红光磷光体(来自样品3)和具有式 $\text{Ce}:\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的绿光磷光体。

[0096] 可靠性测试

[0097] 在包含美国在内的许多地区内,监管机构为代替LED灯设定性能标准。例如,美国环境保护局(US Environmental Protection Agency, EPA)联合美国能源部(US Department of Energy, DOE)公布了例如识别电源使用要求、最小光输出要求、发光强度分布要求、发光效能要求、预期寿命等的性能规格,符合所述规格的灯可称为“ENERGY STAR(能源之星)[®]”合格产品。ENERGY STAR[®]“对整体式LED灯的计划要求”要求,所有LED灯“在最小流明维持率测试期(6000小时)内,在CIE 1976 (u' , v') 图上的色度变化应不超过0.007”,且根据灯类型而定,所述灯必须“在工作15,000或25,000小时时具有 $\geq 70\%$ 的流明维持率(L70)”。ENERGY STAR[®]要求针对灯性能且包含灯的所有组件,例如LED、磷光体、电子驱动电路、光学组件和机械组件。原则上,白光LED的亮度随老化而减弱可不仅是由于磷光体,且还是由于蓝光LED芯片。减弱的其它来源可来自包装材料(例如衬底)、接合线和其它经硅酮囊封的组件。相比之下,影响色彩坐标变化的主要因素是磷光体降级。关于磷光体性能,人们认为为了符合ENERGY STAR[®]要求,需要在85℃和85%相对湿度的加速测试下,磷光体在1000小时内每一坐标的色度变化($\text{CIE } \Delta x, \text{CIE } \Delta y$) ≤ 0.01 。对如下制备的经磷光体涂布的LED进行加速测试:组合磷光体粒子与诸如环氧树脂或硅酮等黏结剂,并然后涂覆到LED芯片。将经涂布LED置于指定温度和湿度下的烘箱中且在测试期内连续操作。

[0098] 图17A-17C显示样品1到3和6的磷光体在85℃和85%相对湿度条件下的可靠性测试的结果。图17A-17C显示在85℃和85%相对湿度的加速条件下,3000K白光LED(如图15和图16的光谱中所显示)的光致发光强度(亮度)随时间的变化和CIE色度坐标随时间的变化。具有LED转换的 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 对照样品和样品6的磷光体($\text{Eu}_{0.05}\text{Sr}_{1.95}\text{Si}_{4.8}\text{Al}_{0.2}\text{N}_{7.8}\text{O}_{0.2}$)二者显示工业上通常不可接受的结果。如通过维持强度和色度所定义的稳定性的最显著改良出人意料地是通过如样品2所例示的Ca间隙电荷平衡和Al取代Si(参见表2A)来实现。样品3显示稳定性的较小相对改良;样品3为含B样品。

[0099] 为进一步改良性能以符合ENERGY STAR[®]要求,可使用(例如)一或多种 SiO_2 、 Al_2O_3 和/或 TiO_2 涂层来涂布具有样品2的组成的磷光体粒子,如共同待决专利申请案针对用于光致发光材料的涂层(COATINGS FOR PHOTOLUMINESCENT MATERIALS)的美国申请案第

13/671,501号和针对具有厚且均匀的二氧化钛涂层的高度可靠的光致发光材料 (HIGHLY RELIABLE PHOTOLUMINESCENT MATERIALS HAVING A THICK AND UNIFORM TITANIUM DIOXIDE COATING) 的美国申请案第13/273,166号中所教导,这些申请案中每一者的内容的全文是以引用方式并入本文中。图18A-18C显示具有 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 涂层的样品33的磷光体(其具有与样品2相同的组成)。如从这些图式可见,经涂布磷光体满足用于确立 ENERGY STAR[®]合格性的加速测试标准。

[0100] 本发明磷光体的合成

[0101] 对于本文所描述的每一实例和比较实例,起始材料包含以下化合物中的至少一者: Si_3N_4 、 AlN 、 Ca_3N_2 、 Sr_3N_2 、 BN 、 GaN 、 SiO_2 、 Al_2O_3 和 EuCl_3 。

[0102] 样品1到4

[0103] 为获得样品1到4中所例示磷光体的所需组成,根据表2A中所列示的组成来称量固体粉末。然后将所述原材料混合物与研磨珠粒一起装载到塑料研磨瓶中,密封于手套箱中,然后执行约2小时的球磨工艺。然后将混合粉末装载到内径为30mm且高度为30mm的钼坩锅中;将经装载的坩锅用钼盖覆盖且置于配备有石墨加热器的气体烧结炉中。

[0104] 装载坩锅后,将炉抽空到 10^{-2}Pa ,且在这些真空条件下将样品加热到 150°C 。在 150°C 温度下,将高纯度 N_2 气体引入室中;然后将炉的温度以 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ 的实质上恒定的加热速率升高到约 1700°C 。将样品在 1700°C 下维持约7小时。

[0105] 焙烧后,切断电源且使样品于炉中冷却。轻轻研磨烧结后原样的磷光体,球磨到某一粒子大小,然后进行洗涤、干燥和筛分程序。使用海洋光学 (Ocean Optics) USB4000分光计来测试最终产物的光致发光强度 (PL) 和色度 (CIE坐标x和y)。使用Cu靶标的 K_α 线来测量样品1到4的磷光体的x射线衍射 (XRD) 图。

[0106] 样品1到4的磷光体的测试结果列示于表2B中。图1显示发射光谱结果。图2显示XRD图。应注意,磷光体样品33是使用与样品2相同的方法来制造。

[0107] 表2A 样品1到4的起始原材料的组成。

[0108]

化合物	EuCl_3	Sr_3N_2	Ca_3N_2	Si_3N_4	AlN	BN	GaN	SiO_2	Al_2O_3
样品1	2.5833	37.8131	—	46.7629	—	—	—	—	—
样品2	2.5833	37.8131	0.987	44.8915	1.6396	—	—	—	—
样品3	2.5833	37.8131	0.987	44.8915	—	0.9928	—	—	—
样品4	2.5833	37.8131	0.987	44.8915	—	—	3.3492	—	—

[0109] 表2B 样品1到4的组成和峰值发射波长、强度和CIE。

[0110]

化合物	组成	测试结果			
		发射峰值波长 (nm)	强度 (a.u.)	CIE (x)	CIE (y)
样品 1 (对照)	$\text{Eu}_{0.05}\text{Sr}_{1.95}\text{Si}_5\text{N}_8$	623	5.82	0.640	0.360
样品 2	$\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.1}\text{Sr}_{1.95}\text{Si}_{4.8}\text{Al}_{0.2}\text{N}_8$	629	5.76	0.642	0.358
样品 3	$\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.1}\text{Sr}_{1.95}\text{Si}_{4.8}\text{B}_{0.2}\text{N}_8$	624	6.51	0.640	0.359
样品 4	$\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.1}\text{Sr}_{1.95}\text{Si}_{4.8}\text{Ga}_{0.2}\text{N}_8$	624	6.105	0.642	0.358

[0111] 样品5到8

[0112] 为获得磷光体的设计组成,根据表3A中所列示的混合物组成来称量固体粉末,使用与样品1到4中所描述相同的合成程序。测试结果列示于表3B中。

[0113] 图5是样品5到8的磷光体的发射光谱。使用Cu靶标的 K_{α} 线对样品5到8的磷光体进行的粉末x射线衍射测量显示于图6中。

[0114] 表3A 样品5到8的起始原材料的组成。

[0115]

化合物	EuCl_3	Sr_3N_2	Ca_3N_2	Si_3N_4	AlN	BN	GaN	SiO_2	Al_2O_3
样品5	2.5833	37.8131	—	46.7629	—	—	—	—	—
样品6	2.5833	37.8131	—	44.8915	0.5468	—	—	—	1.3602
样品7	2.5833	37.8131	—	43.9572	—	0.9928	—	1.2017	—
样品8	2.5833	37.8131	—	43.9572	—	—	3.3492	1.2017	—

[0116] 表3B 样品5到8的组成和峰值发射波长、强度和CIE。

[0117]

化合物	组成	测试结果			
		发射峰值波长 (nm)	强度 (a.u.)	CIE (x)	CIE (y)
样品 5 (对照)	$\text{Eu}_{0.05}\text{Sr}_{1.95}\text{Si}_5\text{N}_8$	623	5.82	0.640	0.360
样品 6	$\text{Eu}_{0.05}\text{Sr}_{1.95}\text{Si}_{4.8}\text{Al}_{0.2}\text{N}_{7.8}\text{O}_{0.2}$	629	5.76	0.642	0.358
样品 7	$\text{Eu}_{0.05}\text{Sr}_{1.95}\text{Si}_{4.8}\text{B}_{0.2}\text{N}_{7.8}\text{O}_{0.2}$	623	5.49	0.640	0.359
样品 8	$\text{Eu}_{0.05}\text{Sr}_{1.95}\text{Si}_{4.8}\text{Ga}_{0.2}\text{N}_{7.8}\text{O}_{0.2}$	626	5.29	0.641	0.358

[0118] 样品9到12

[0119] 为获得磷光体的设计组成,根据表4A中所列示的混合物组成来称量固体粉末,使用与样品1到4中所描述相同的合成程序。测试结果列示于表4B中。

[0120] 图7是样品9到12的磷光体的发射光谱。使用Cu靶标的 K_{α} 线对样品9到12的磷光体进行的粉末x射线衍射测量显示于图8中。

[0121] 表4A 样品9到12的起始原材料的组成。

[0122]

化合物	EuCl ₃	Sr ₃ N ₂	Ca ₃ N ₂	Si ₃ N ₄	AlN	BN	GaN	SiO ₂	Al ₂ O ₃
样品 9	2.5833	37.8131	-	46.7629	-	-	-	-	-

[0123]

样品 10	2.5833	37.8131	0.987	44.8915	1.6395	-	-	-	-
样品 11	2.5833	37.8131	-	44.8915	0.5468	-	-	-	1.3602
样品 12	2.5833	37.8131	-	44.8915	1.6396	-	-	-	-

[0124] 表4B 样品9到12的组成和峰值发射波长、强度和CIE。

[0125]

化合物	组成	测试结果			
		发射峰值波长 (nm)	强度 (a.u.)	CIE (x)	CIE (y)
样品 9 (对照)	Eu _{0.05} Sr _{1.95} Si ₅ N ₈	623	5.82	0.640	0.360
样品 10	Eu _{0.05} Ca _{0.1} Sr _{1.95} Si _{4.8} Al _{0.2} N ₈	629	5.76	0.642	0.358
样品 11	Eu _{0.05} Sr _{1.95} Si _{4.8} Al _{0.2} N _{7.8} O _{0.2}	629	5.49	0.642	0.358
样品 12	Eu _{0.05} Sr _{1.95} Si _{4.8} Al _{0.2} N _{7.93}	626	4.87	0.637	0.363

[0126] 样品13到16

[0127] 为获得磷光体的设计组成,根据表5A中所列示的混合物组成来称量固体粉末,使用与样品1到4中所描述相同的合成程序。测试结果列示于表5B中。

[0128] 图9是样品13到16的磷光体的发射光谱。使用Cu靶标的 K_{α} 线对样品13到16的磷光体进行的粉末x射线衍射测量显示于图10中。

[0129] 表5A 样品13到16的起始原材料的组成。

[0130]

化合物	EuCl ₃	Sr ₃ N ₂	Ca ₃ N ₂	Si ₃ N ₄	AlN	BN	GaN	SiO ₂	Al ₂ O ₃
-----	-------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	-----	----	-----	------------------	--------------------------------

样品13	2.5833	37.8131	-	46.7629	-	-	-	-	-
样品14	2.5833	37.8131	-	44.8915	1.6396	-	-	-	-
样品15	2.5833	37.8131	-	44.8915	-	0.9928	-	-	-
样品16	2.5833	37.8131	-	44.8915	-	-	3.3492	-	-

[0131] 表5B 样品13到16的组成和峰值发射波长、强度和CIE.

[0132]

化合物	组成	测试结果			
		发射峰值波长 (nm)	强度 (a.u.)	CIE (x)	CIE (y)

[0133]

样品 13 (对照)	$\text{Eu}_{0.05}\text{Sr}_{1.95}\text{Si}_5\text{N}_8$	623	5.82	0.640	0.360
样品 14	$\text{Eu}_{0.05}\text{Sr}_{1.95}\text{Si}_{4.8}\text{Al}_{0.2}\text{N}_{7.93}$	626	4.87	0.637	0.363
样品 15	$\text{Eu}_{0.05}\text{Sr}_{1.95}\text{Si}_{4.8}\text{B}_{0.2}\text{N}_{7.93}$	624	6.01	0.641	0.359
样品 16	$\text{Eu}_{0.05}\text{Sr}_{1.95}\text{Si}_{4.8}\text{Ga}_{0.2}\text{N}_{7.93}$	623	5.89	0.641	0.359

[0134] 样品17到21

[0135] 为获得这组磷光体的所需组成,根据表6A中所列示的混合物组成来称量固体粉末,使用与样品1到4中所描述相同的合成程序。测试结果列示于表6B中。

[0136] 图11是样品17到21的磷光体的发射光谱。使用Cu靶标的 K_α 线对样品17到21的磷光体进行的粉末x射线衍射测量显示于图12中。

[0137] 表6A 样品17到21的起始原材料的组成.

[0138]

化合物	EuCl_3	Sr_3N_2	Ca_3N_2	Si_3N_4	AlN	BN	GaN	SiO_2	Al_2O_3
样品17	2.5833	37.8131	-	46.7629	-	-	-	-	-
样品18	2.5833	37.8131	-	46.7629	0.8198	-	-	-	-
样品19	2.5833	37.8131	-	46.7629	-	0.4064	-	-	-
样品20	2.5833	37.8131	-	46.7629	-	-	1.6746	-	-
样品21	2.5833	37.8131	0.494	46.7629					

[0139] 表6B 样品17到21的组成和峰值发射波长、强度和CIE.

[0140]

化合物	组成	测试结果			
		发射峰值波长 (nm)	强度 (a.u.)	CIE (x)	CIE (y)
样品 17 (对照)	$\text{Eu}_{0.05}\text{Sr}_{1.95}\text{Si}_5\text{N}_8$	623	5.82	0.640	0.360
样品 18	$\text{Eu}_{0.05}\text{Sr}_{1.95}\text{Si}_5\text{N}_8 + 0.1\text{AlN}$	625	5.84	0.641	0.358
样品 19	$\text{Eu}_{0.05}\text{Sr}_{1.95}\text{Si}_5\text{N}_8 + 0.1\text{BN}$	625	5.87	0.642	0.357
样品 20	$\text{Eu}_{0.05}\text{Sr}_{1.95}\text{Si}_5\text{N}_8 + 0.1\text{GaN}$	624	5.76	0.640	0.360

[0141]

样品 21	$\text{Eu}_{0.05}\text{Sr}_{1.95}\text{Si}_5\text{N}_8 + 0.033\text{Ca}_3\text{N}_2$	625	5.86	0.642	0.358
-------	--	-----	------	-------	-------

[0142] 样品22到27

[0143] 为获得样品22到27的磷光体的所需组成,根据表7A中所列示的组成来称量固体粉末。使用与样品1到4中所使用相同的合成程序。测试结果列示于表7B中。

[0144] 图13是样品22到27的磷光体的发射光谱。使用Cu靶标的 K_α 线获得X射线衍射测量,且样品22到27的XRD图显示于图14中。

[0145] 表7A 样品22到27的起始原材料的组成。

[0146]

化合物	EuCl_3	Sr_3N_2	Ca_3N_2	Si_3N_4	AlN	BN	GaN	SiO_2	Al_2O_3
样品22	2.5833	37.8131	—	46.7629	—	—	—	—	—
样品23	2.5833	37.8131	0.987—	44.8915	—	0.9928	—	—	—
样品24	2.5833	37.8131	1.4825	43.9572	—	1.4892	—	—	—
样品25	2.5833	37.8131	1.9776	43.0201	—	1.9856	—	—	—
样品26	2.5833	37.8131	2.4698	42.0858	—	2.482	—	—	—
样品27	2.5833	37.8131	4.9426	37.4087	—	4.964	—	—	—

[0147] 表7B 样品22到27的组成和峰值发射波长、强度和CIE。

[0148]

化合物	组成	测试结果			
		发射峰值波长 (nm)	强度 (a.u.)	CIE (x)	CIE (y)
样品 22 (对照)	$\text{Eu}_{0.05}\text{Sr}_{1.95}\text{Si}_5\text{N}_8$	623	5.82	0.640	0.360
样品 23	$\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.1}\text{Sr}_{1.95}\text{Si}_{4.8}\text{B}_{0.2}\text{N}_8$	624	6.51	0.640	0.359
样品 24	$\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{1.95}\text{Si}_{4.7}\text{B}_{0.3}\text{N}_8$	624	6.298	0.640	0.360
样品 25	$\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{1.95}\text{Si}_{4.6}\text{B}_{0.4}\text{N}_8$	624	5.957	0.640	0.360
样品 26	$\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{1.95}\text{Si}_{4.5}\text{B}_{0.5}\text{N}_8$	625	5.76	0.642	0.358
样品 27	$\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{1.95}\text{Si}_4\text{BN}_8$	627	3.94	0.6408	0.3587

[0149] 样品28到32

[0150] 为获得样品28到32的磷光体的所需组成,根据表8A中所列示的组成来称量固体粉末。使用与样品1到4中所使用相同的合成程序。测试结果列示于表8B中。应注意,表8B中的强度测量是使用与其它表中所列示样品的强度测量所用不同的设备来进行;使用所述不同设备的绝对强度测量低于其它样品所使用设备的绝对强度测量。

[0151] 图20是样品28到32的磷光体的发射光谱。使用Cu靶标的 K_α 线获得X射线衍射测量,且样品28到32的XRD图显示于图21中。

[0152] 表8A 样品28到32的起始原材料的组成。

[0153]

化合物	EuCl_3	Sr_3N_2	Ca_3N_2	Si_3N_4	AlN
样品28	2.5833	37.8131	0.7412	45.3600	1.2296
样品29	2.5833	37.8131	0.987	44.8915	1.6396
样品30	2.5833	37.8131	1.2356	44.4228	2.0496
样品31	2.5833	37.8131	1.4824	43.9572	2.4596
样品32	2.5833	37.8131	1.9768	43.0200	3.2792

[0154] 表8B 样品28到32的组成和峰值发射波长、强度和CIE。

[0155]

化合物	组成	测试结果			
		发射峰值波长 (nm)	强度 (a.u.)	CIE (x)	CIE (y)
样品 28	$\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.075}\text{Sr}_{1.95}\text{Si}_{4.85}\text{Al}_{0.15}\text{N}_8$	629	4.002	0.641	0.358
样品 29	$\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.1}\text{Sr}_{1.95}\text{Si}_{4.8}\text{Al}_{0.2}\text{N}_8$	629	4.046	0.644	0.356
样品 30	$\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.125}\text{Sr}_{1.95}\text{Si}_{4.75}\text{Al}_{0.25}\text{N}_8$	630	3.621	0.639	0.360
样品 31	$\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{1.95}\text{Si}_{4.7}\text{Al}_{0.3}\text{N}_8$	631	2.864	0.637	0.362
样品 32	$\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{1.95}\text{Si}_{4.6}\text{Al}_{0.4}\text{N}_8$	633	2.497	0.637	0.362

[0156] 那些所属领域技术人员将了解,可使用上文所描述的方法根据元素的一些不同选择来制备超出上文明确描述的组成的组成。例如,可制备由化学式 $\text{M}_{(x/v)}\text{M}'_2\text{A}_{5-y}\text{D}_y\text{N}_{8-z}\text{E}_p:\text{RE}$ 表示的组成,其中:M是至少一种具有化合价v的单价、二价或三价金属,例如Li、Na、K、Sc、Ca、Mg、Sr、Ba和Y;M'为Mg、Ca、Sr、Ba和Zn中的至少一者;A为Si、C和Ge中的至少一者;D为B、Al和Ga中的至少一者;E是至少一种具有化合价w的五价、六价或七价非金属,例如O、N、F、Cl、Br和I;且RE为Eu、Ce、Tb、Pr和Mn中的至少一者;其中 $x=y-3z+p(8-w)$,且其中磷光体具有 $\text{M}'_2\text{A}_5\text{N}_8:\text{RE}$ 的一般结晶结构。

[0157] 图22图解说明根据一些实施例的发光装置。装置10可包括容纳于(例如)包装中的发蓝光(450nm到470nm范围内)GaN(氮化镓)LED芯片12。可包括(例如)低温共烧结陶瓷(LTCC)或高温聚合物的包装包括上部和本体部件16、18。上部本体部件16界定通常呈圆形的凹入部20,其经配置以接收LED芯片12。所述包装进一步包括电连接器22和24,其还界定凹入部20的底板上的相应电极接触垫26和28。可使用黏着剂或焊料将LED芯片12安装于位于凹入部20的底板上的导热垫。使用接合线30和32将LED芯片的电极垫电连接到包装底板上的相应电极接触垫26和28,且用透明聚合物材料34(通常为硅酮)将凹入部20完全填满,所述透明聚合物材料34装载有黄光和/或绿光磷光体与本发明的红光磷光体材料的混合物以使得LED芯片12的暴露表面被磷光体/聚合物材料混合物覆盖。为增强所述装置的发射亮度,使凹入部的壁倾斜且具有光反射表面。

[0158] 图23A和23B图解说明根据一些实施例的固态发光装置。装置100经配置以产生CCT(相关色温)为约3000K且光通量为约1000流明的暖白光,且可用作下照灯或其它照明器具的一部分。装置100包括中空圆柱形本体102,其是由圆盘形基底104、中空圆柱形壁部分106和可拆卸环形顶部108构成。为帮助散热,基底104优选地是从铝、铝合金或任一具有高导热率的材料制造。可通过螺丝或螺栓或通过其它紧固件或根据黏着剂将基底104附接到壁部分106。

[0159] 装置100进一步包括多个(在所图解说明的实例中为4个)发蓝光LED 112(蓝光LED),这些发蓝光LED 112经安装与圆形MCPCB(金属核心印刷电路板)114热连通。蓝光LED 112可包括12个基于GaN(基于氮化镓)的0.4W蓝光LED芯片的陶瓷包装阵列,所述阵列经配置呈3列×4行的矩形阵列。

[0160] 为使光的发射最大化,装置100可进一步包括分别覆盖MCPCB 114的面和顶部108的内部弯曲表面的光反射表面116和118。装置100进一步包括光致发光波长转换组件120,其包含黄光和/或绿光磷光体和本发明的红光磷光体材料的混合物,其可操作以吸收LED 112产生的一部分蓝光并通过光致发光过程将其转换成不同波长的光。装置100的发射产物包括由LED 112与光致发光波长转换组件120产生的组合光。所述波长转换组件的定位远离LED 112并在空间上与LED分开。在本专利说明书中,“遥远地”和“遥远的”意指呈间隔或分开关系。波长转换组件120经配置以完全覆盖外壳开口,以使灯发射的所有光均穿过组件120。如图所显示,波长转换组件120可使用顶部108以可拆卸方式安装于壁部分106的顶部,以使得易于改变组件和灯的发射色彩。

[0161] 尽管已参照本发明的某些实施例具体描述了本发明,但所属领域技术人员将容易了解,可在不背离本发明的精神和范围的情况下对形式和细节作出改变和修改。

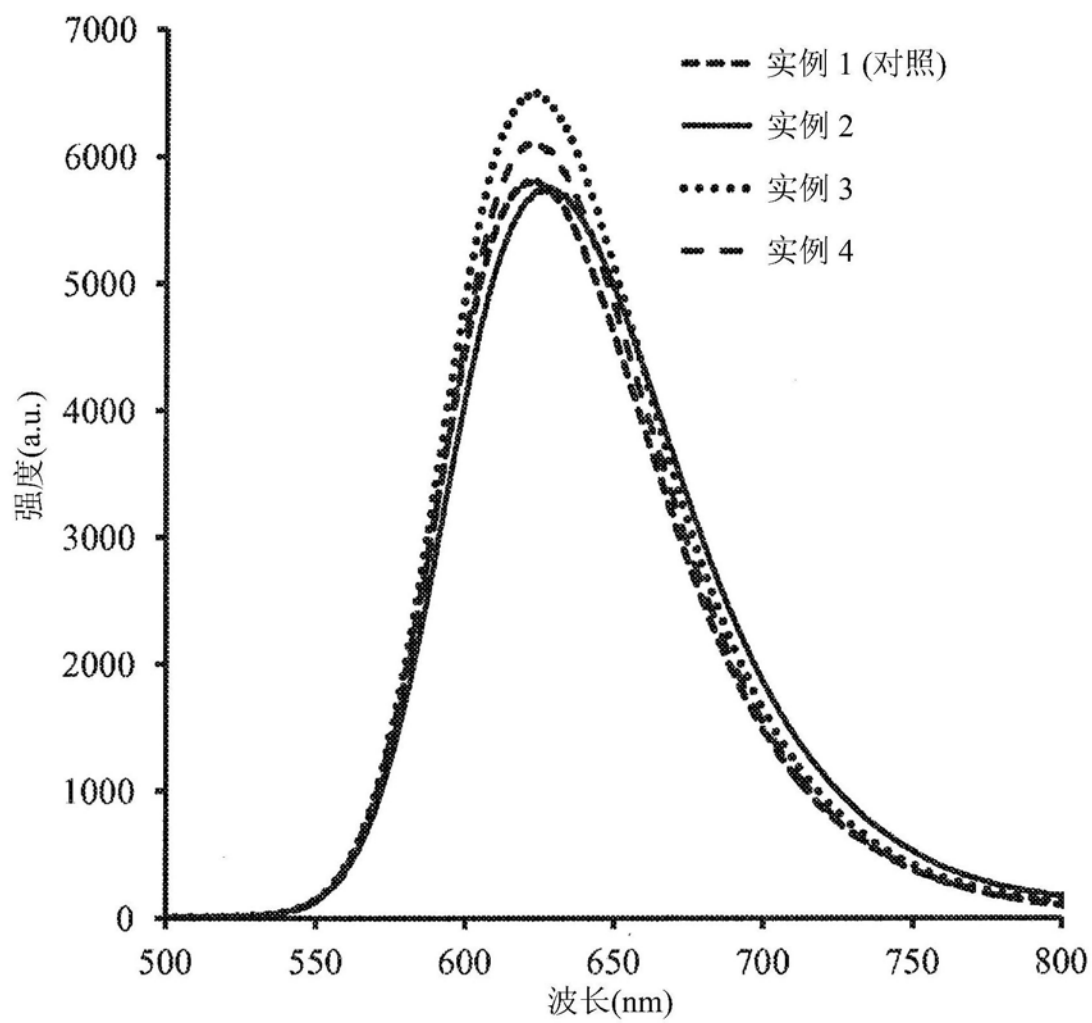


图1

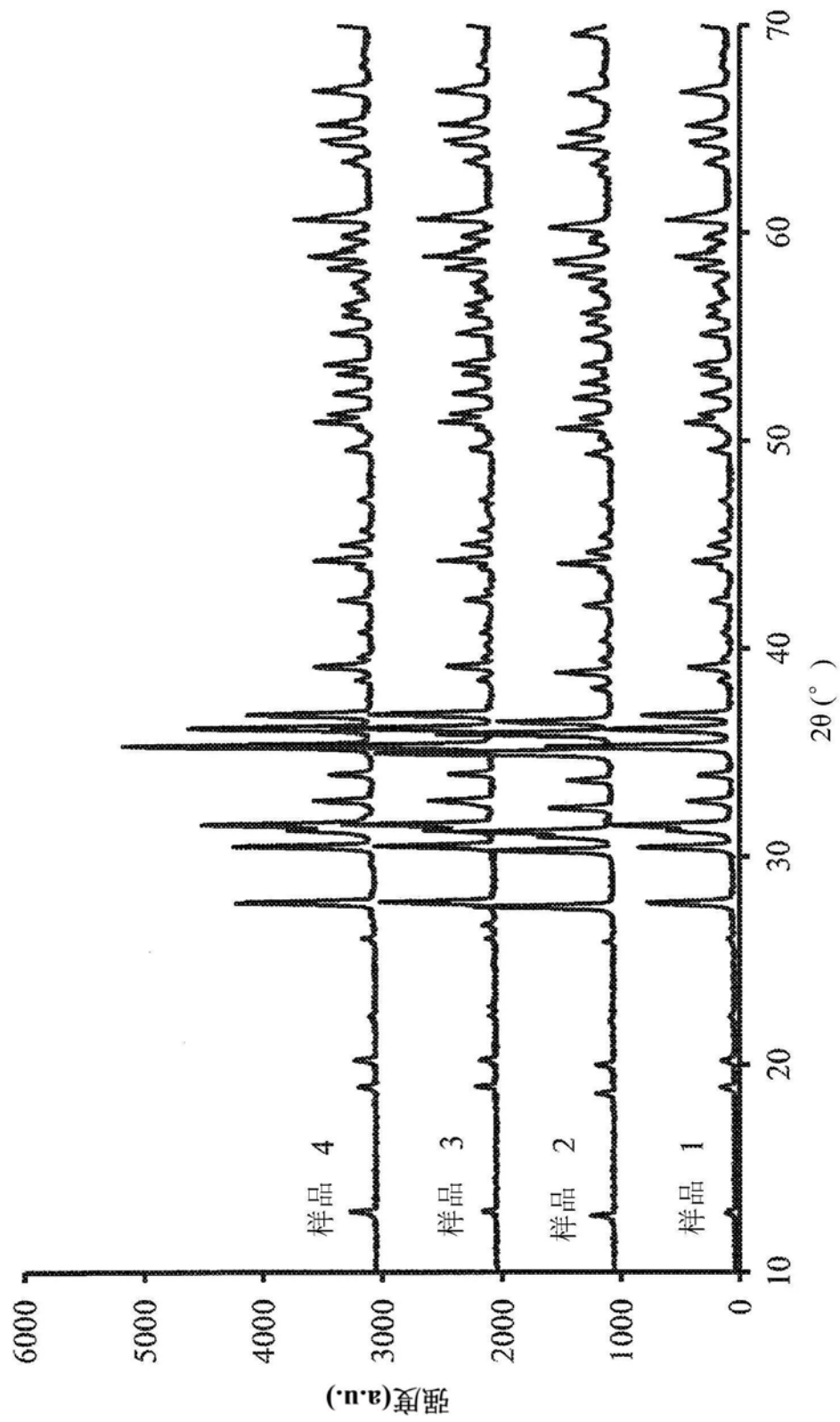


图2

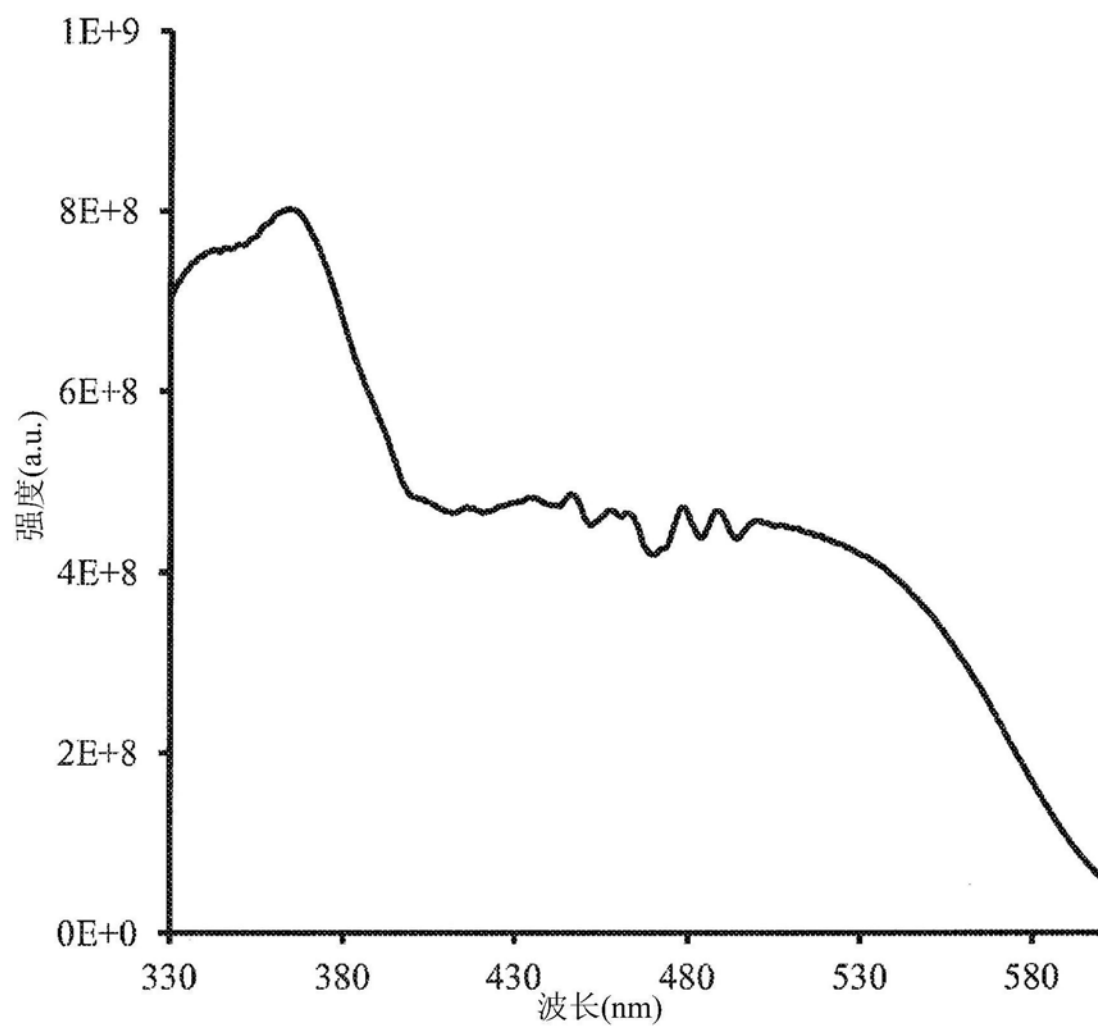


图3

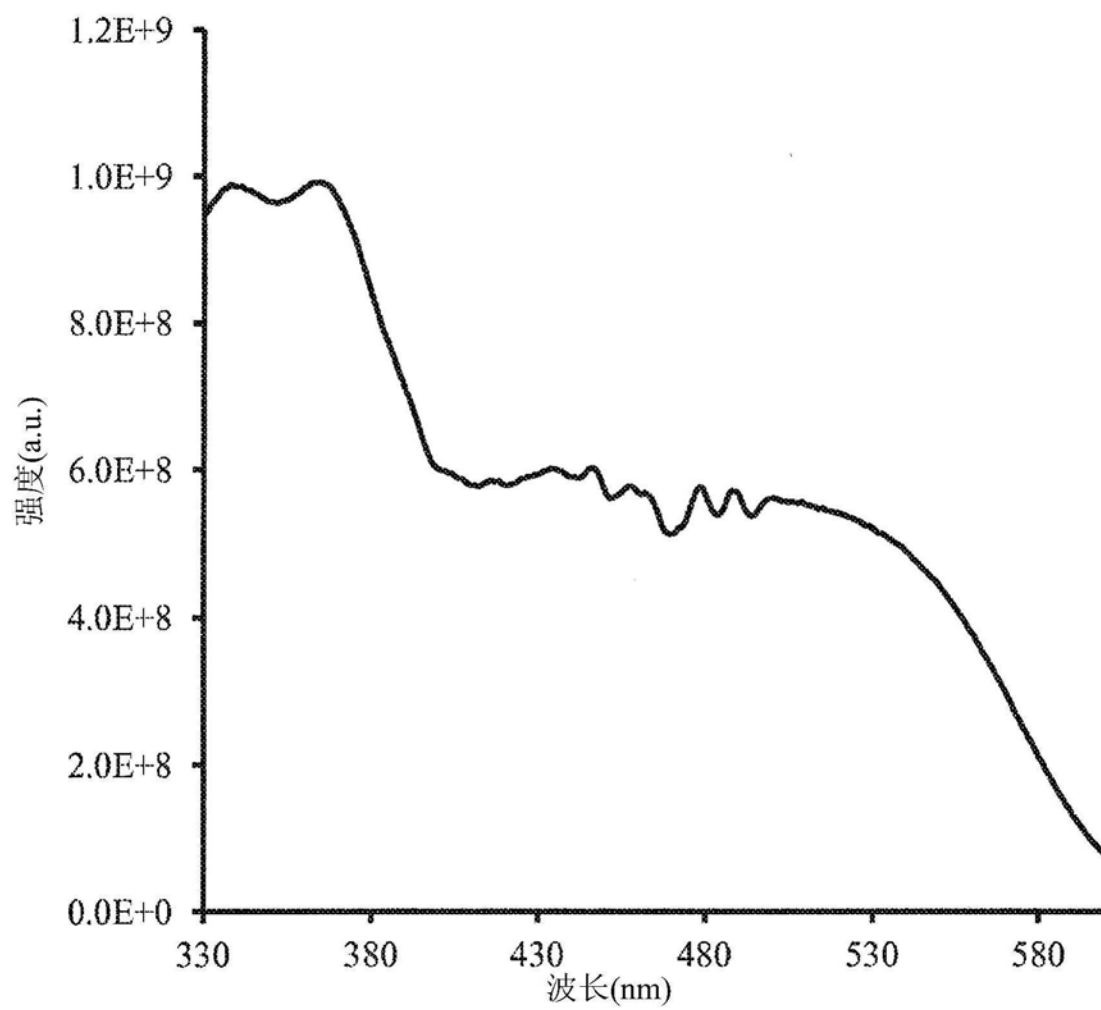


图4

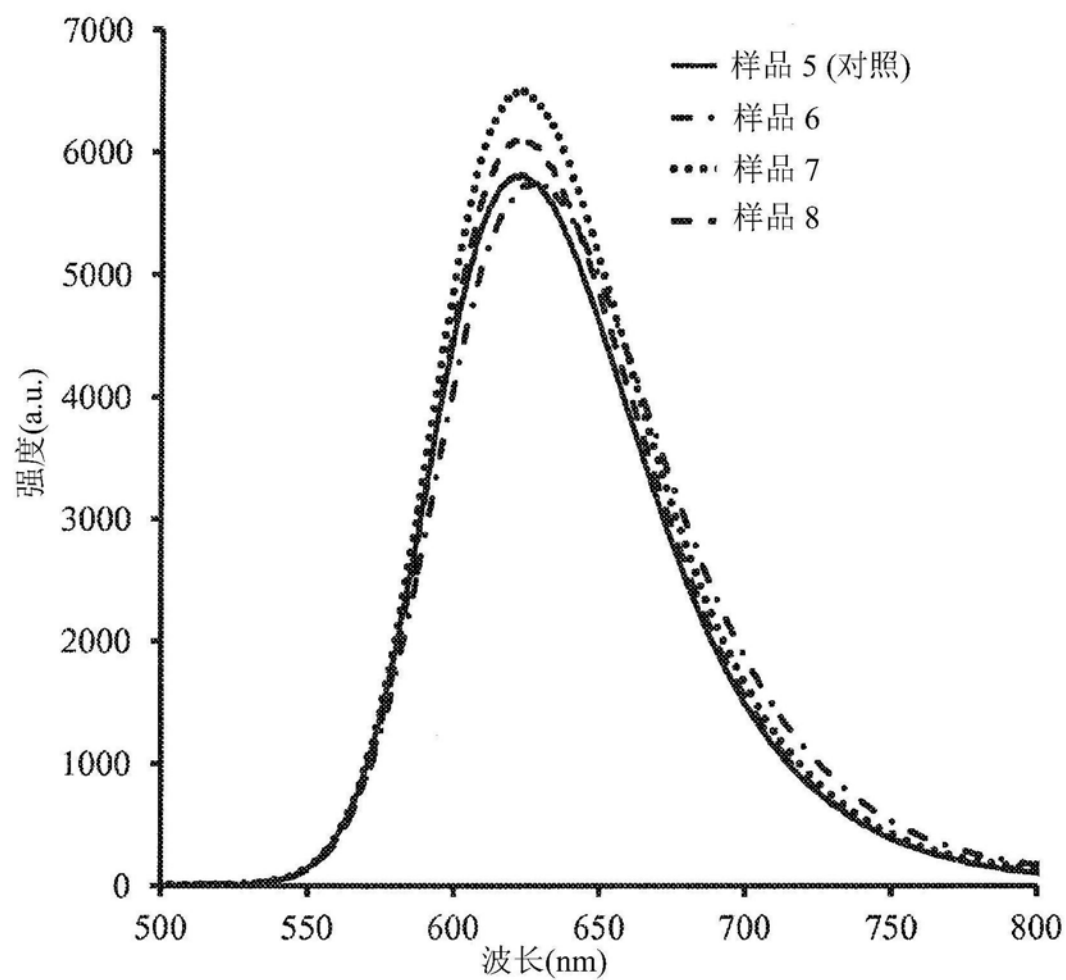


图5

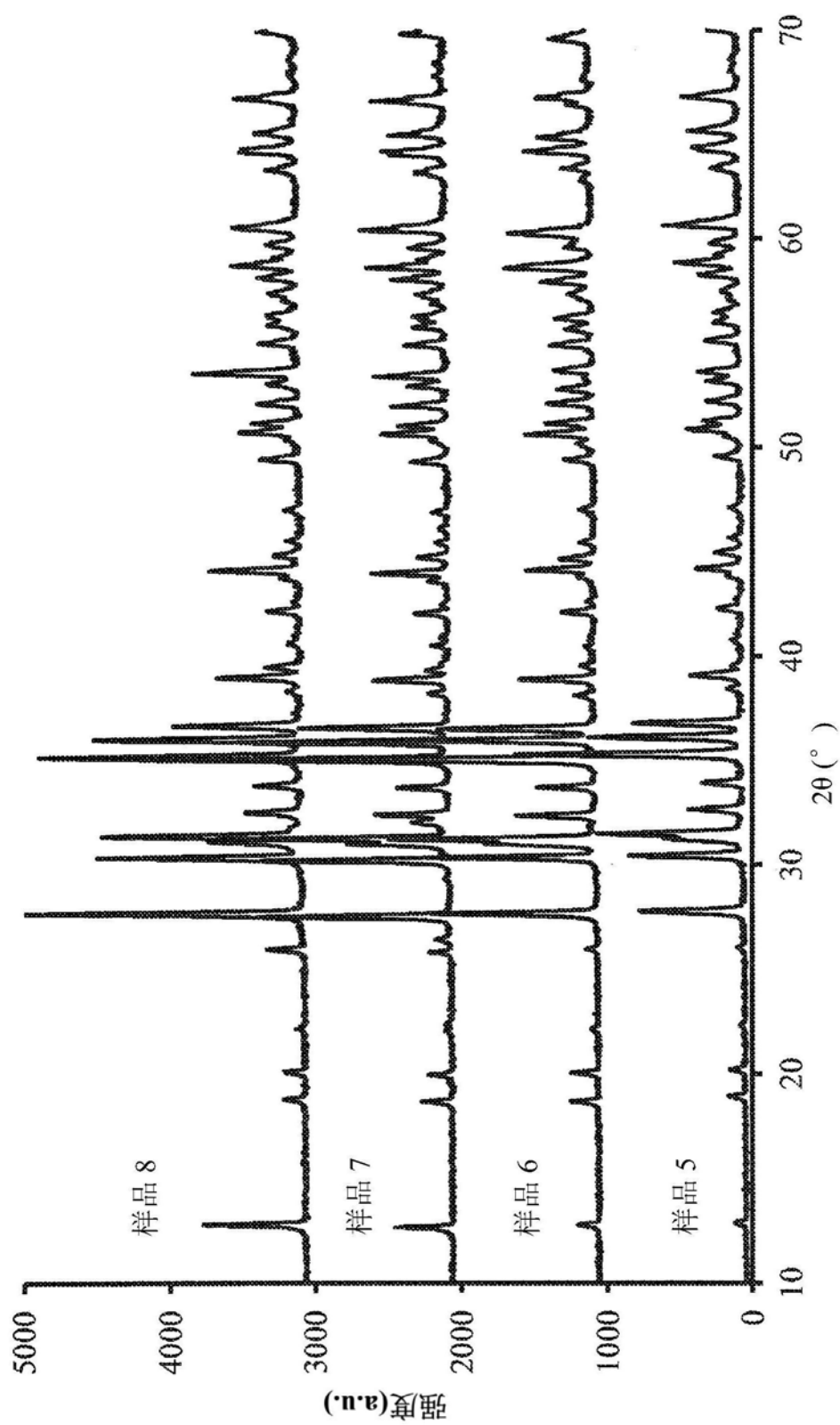


图6

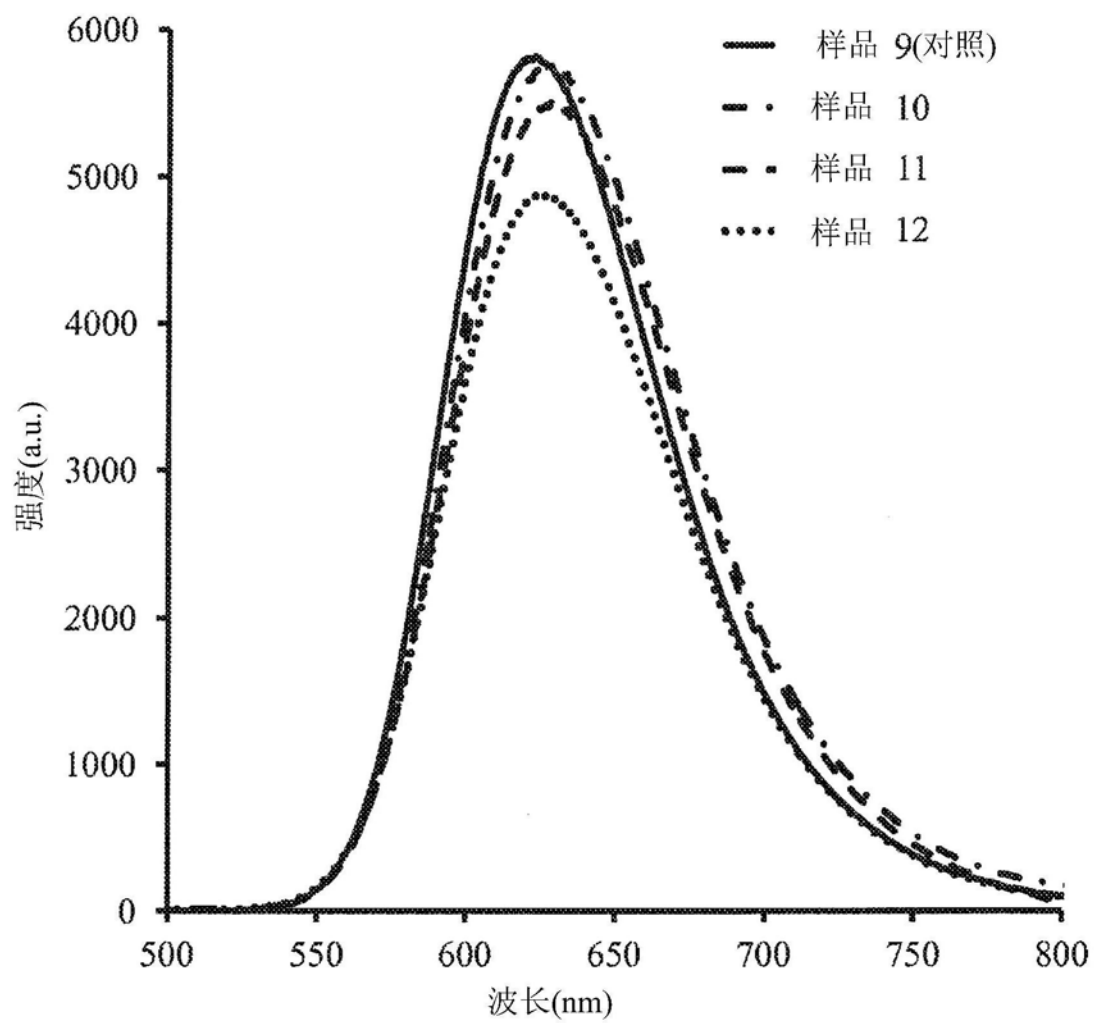


图7

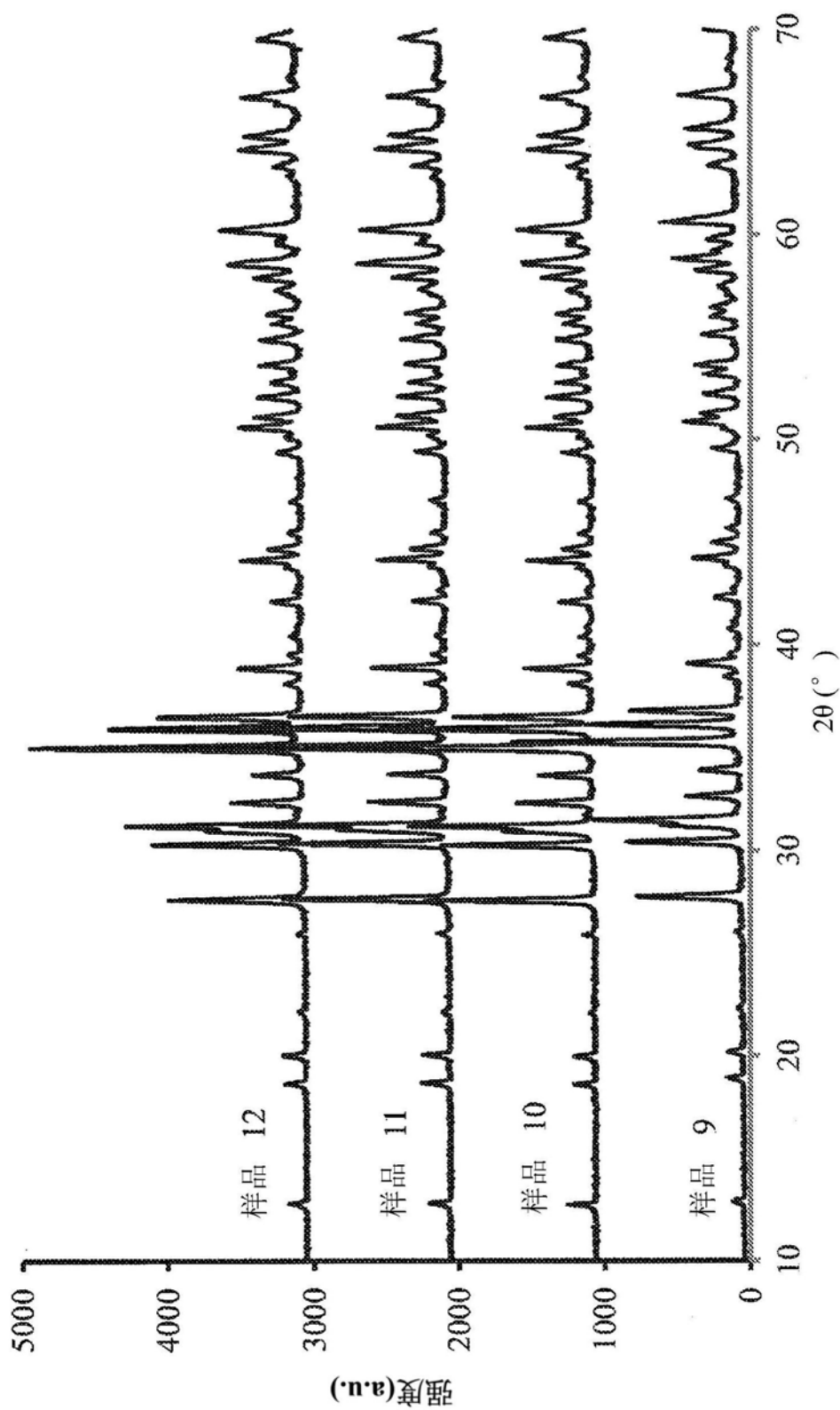


图8

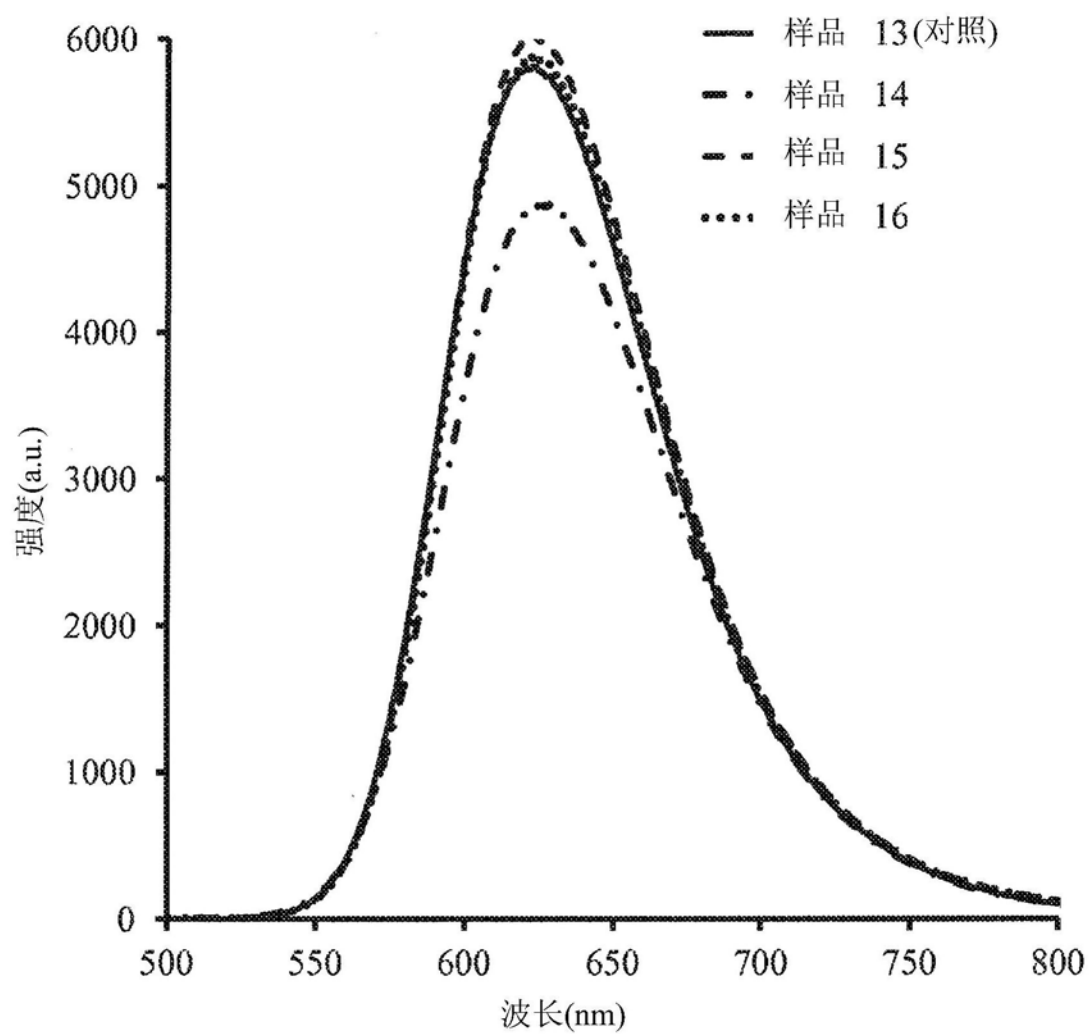


图9

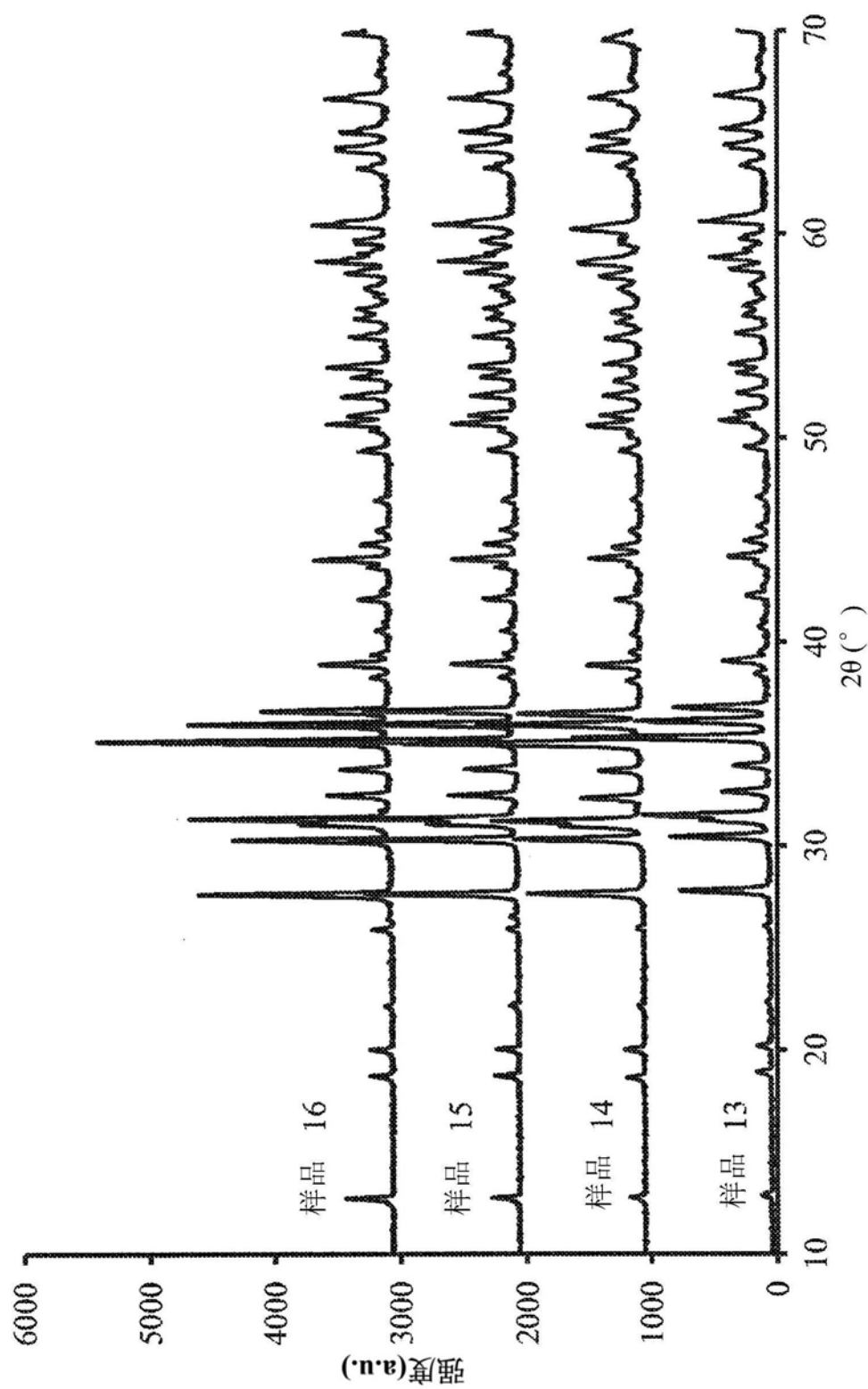


图10

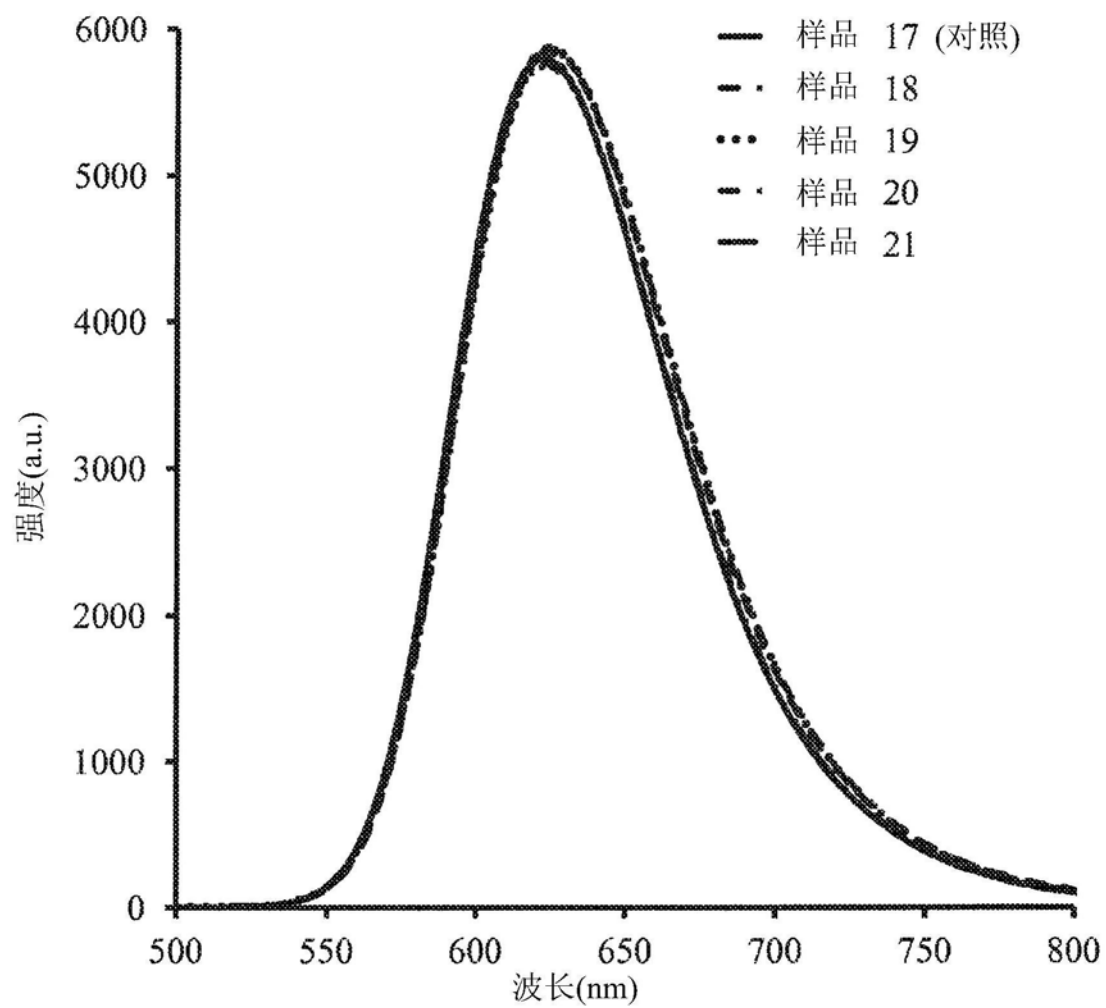


图11

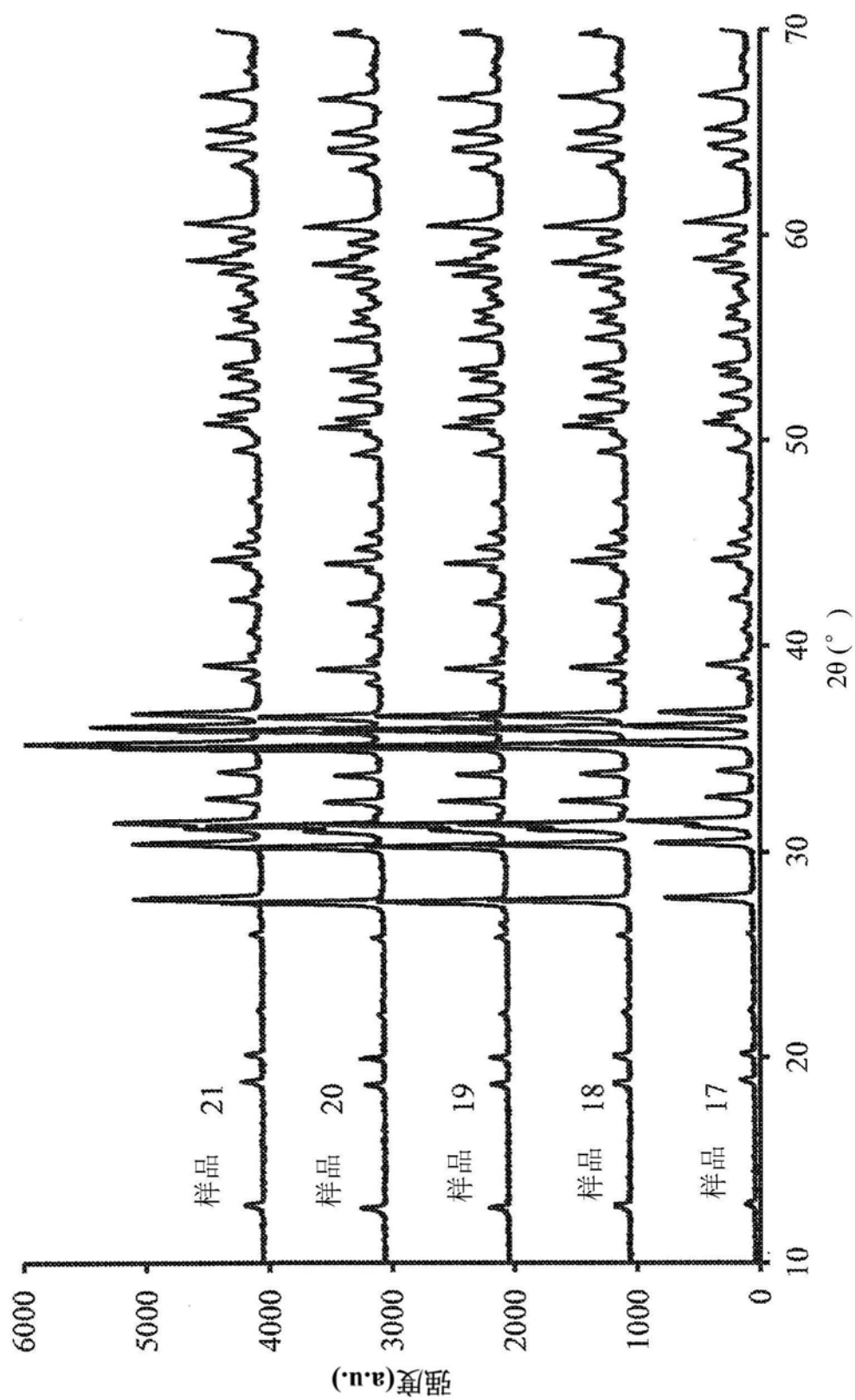


图12

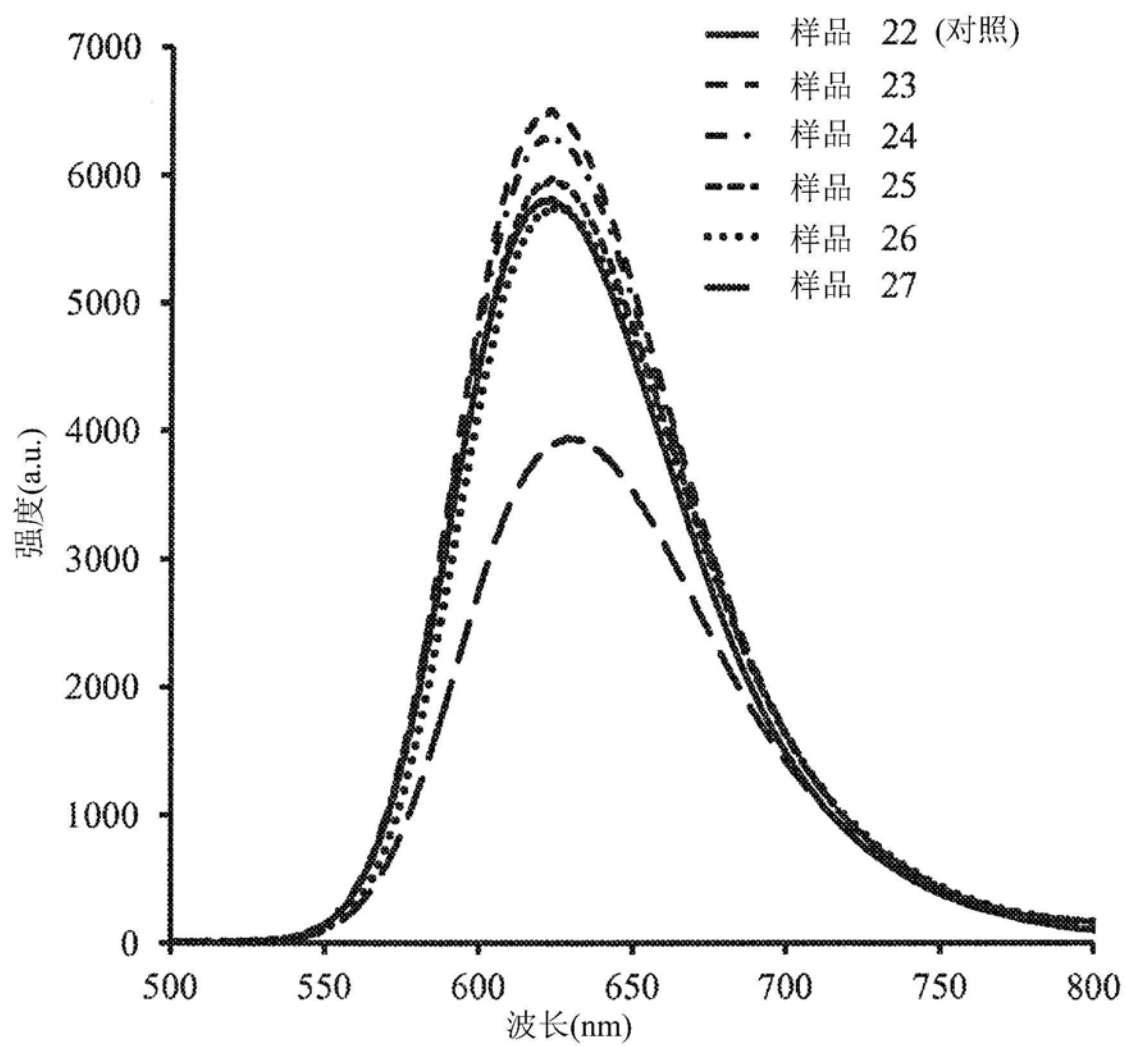


图13

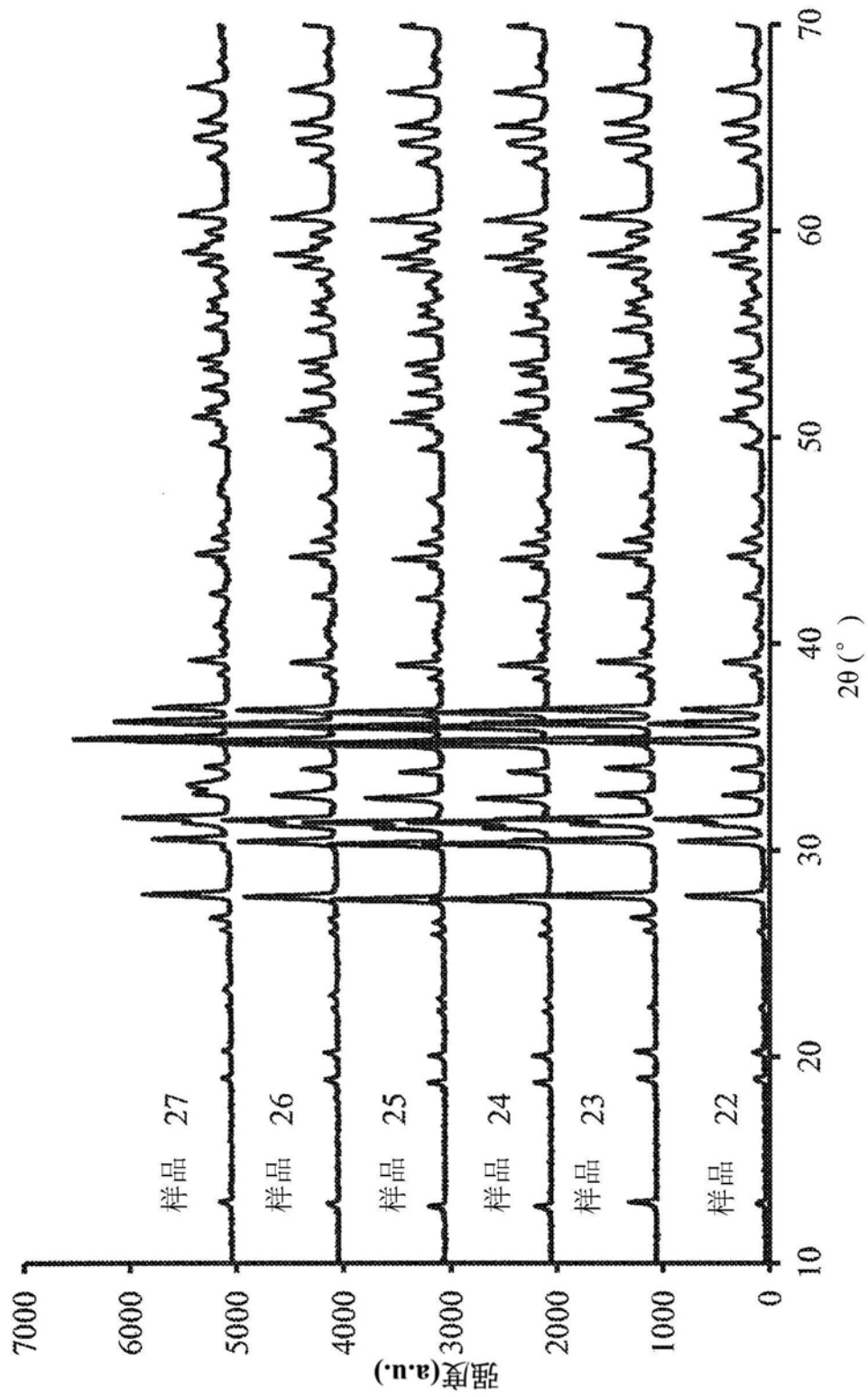


图14

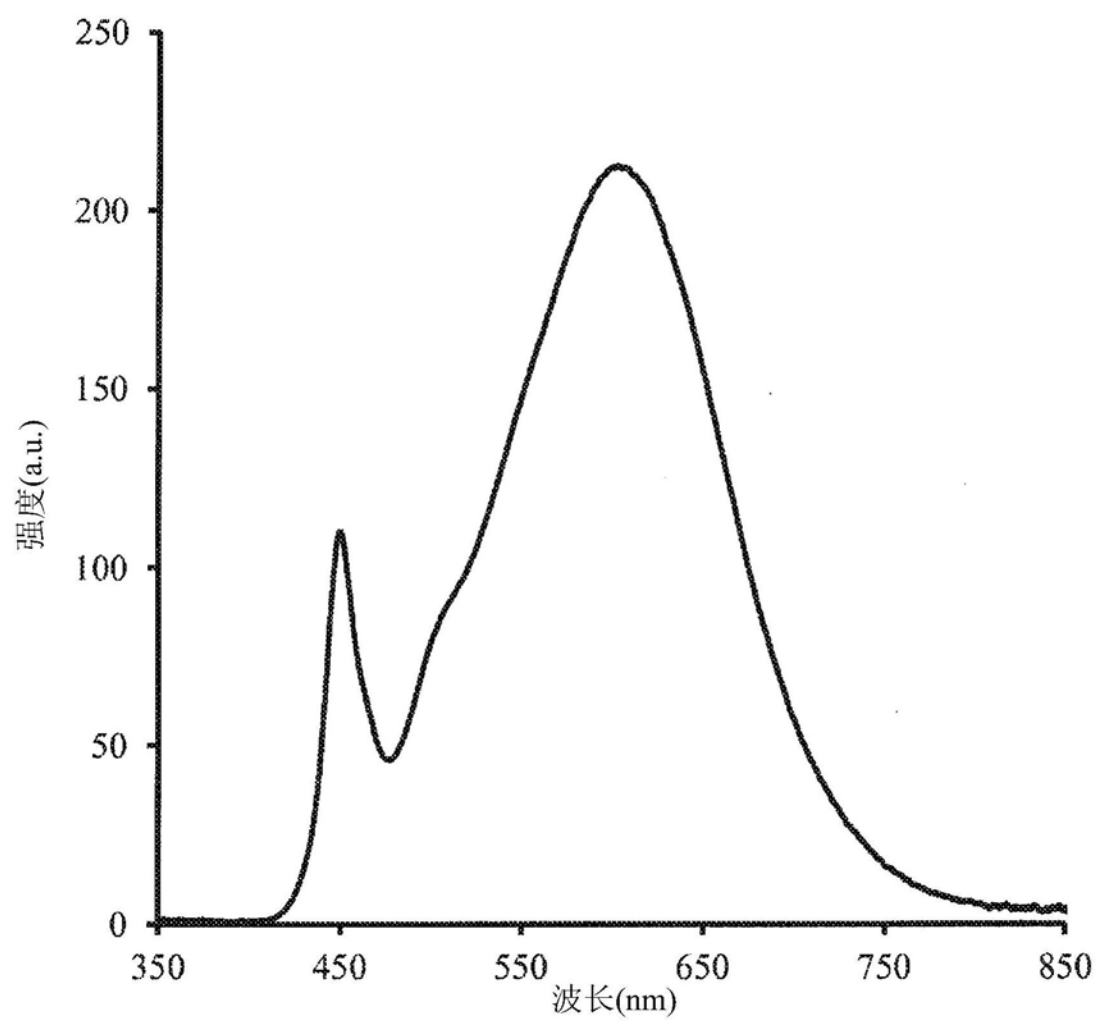


图15

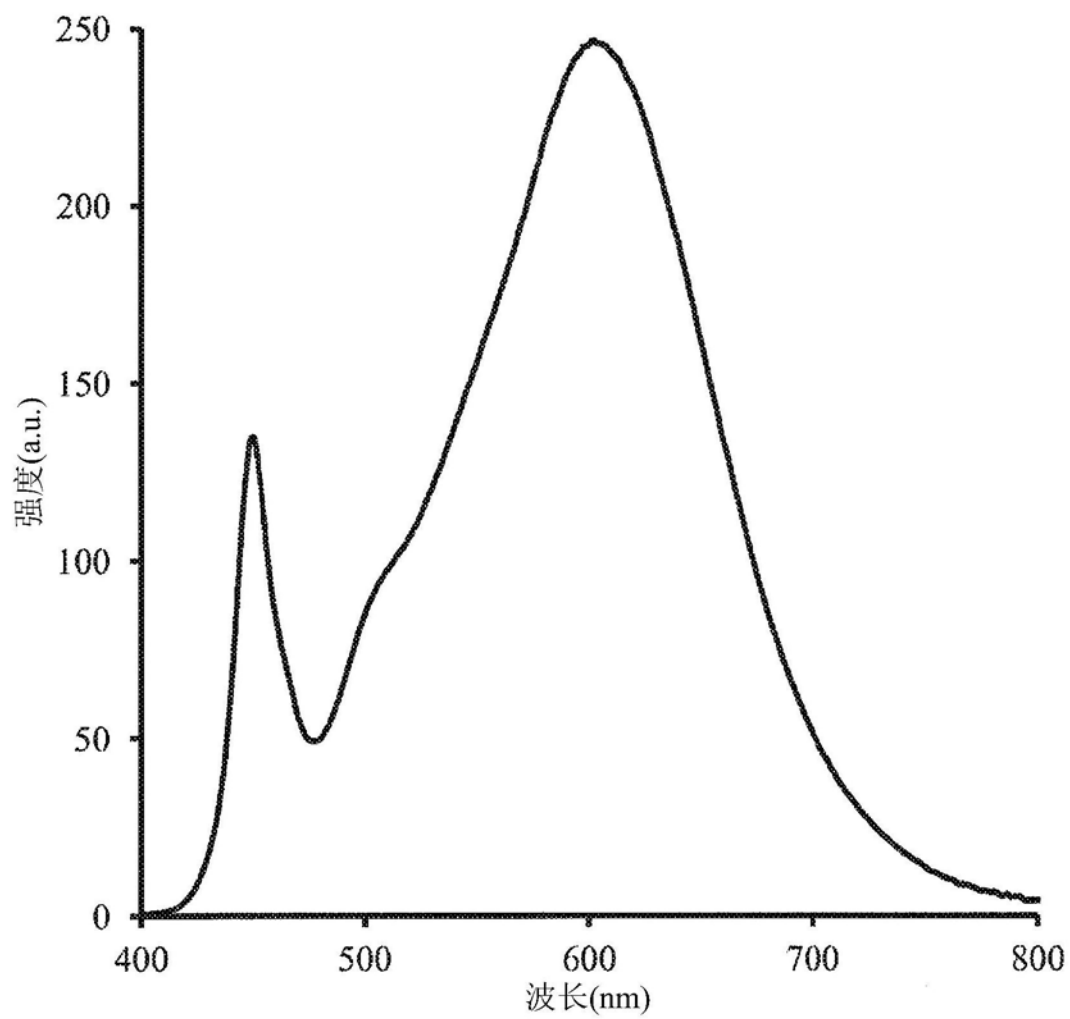


图16

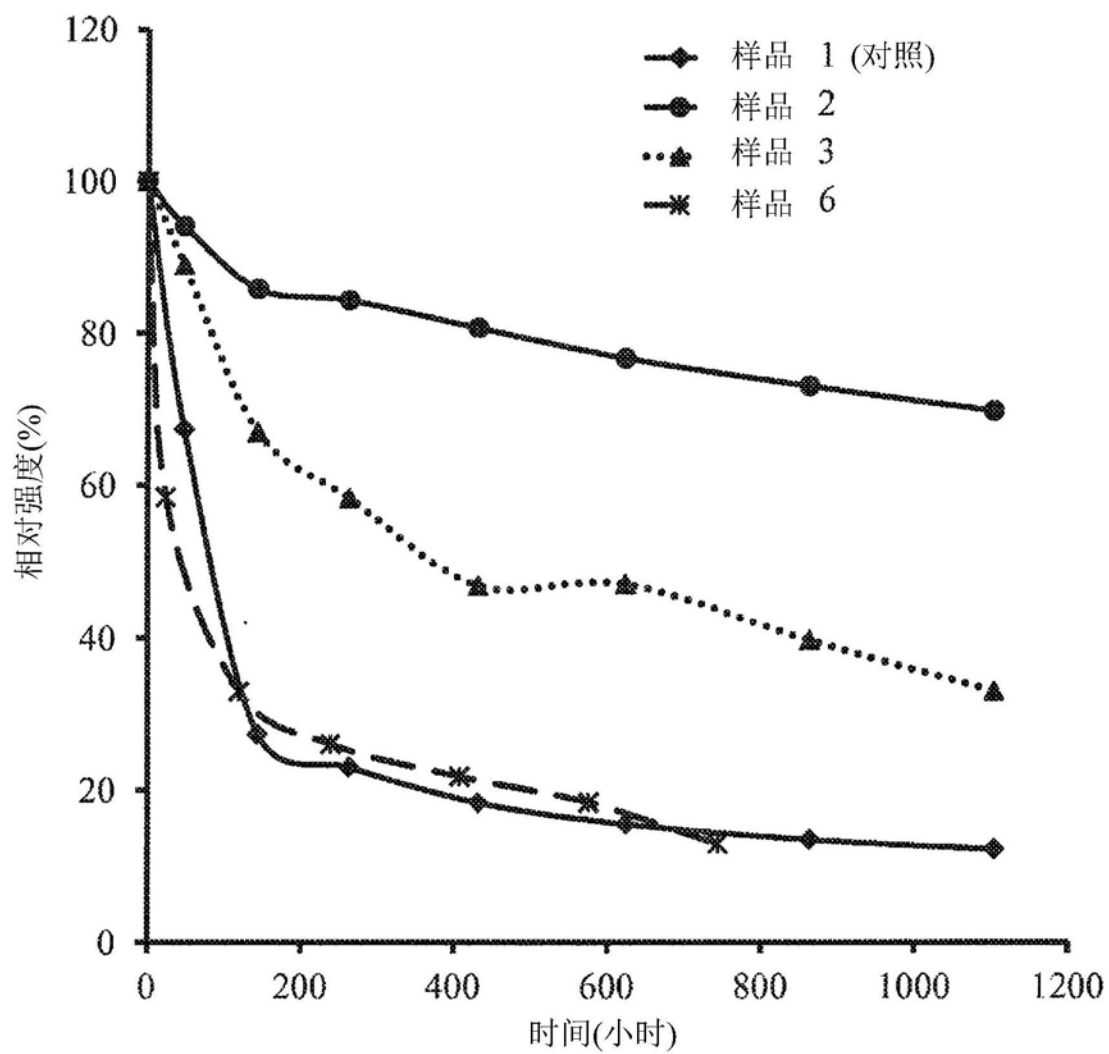


图17A

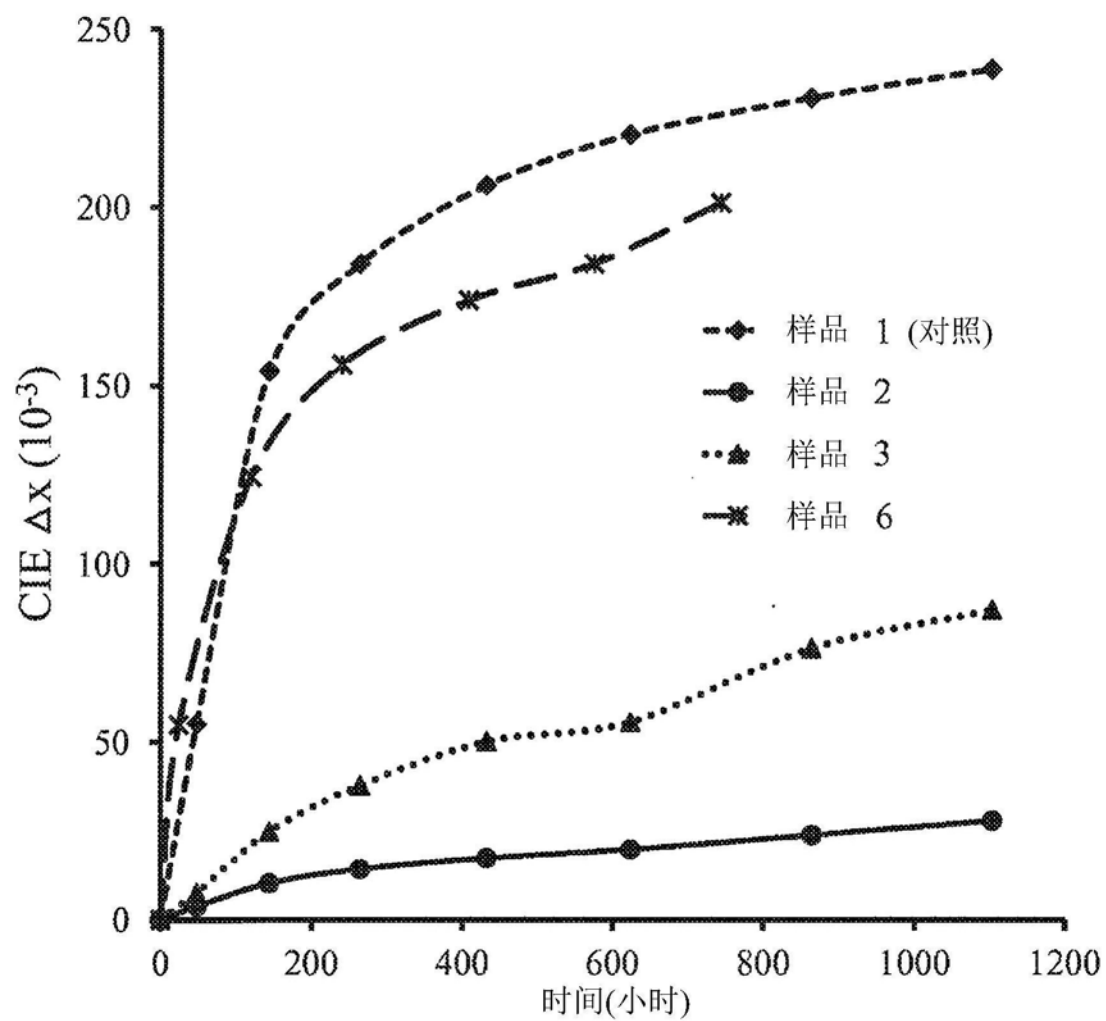


图17B

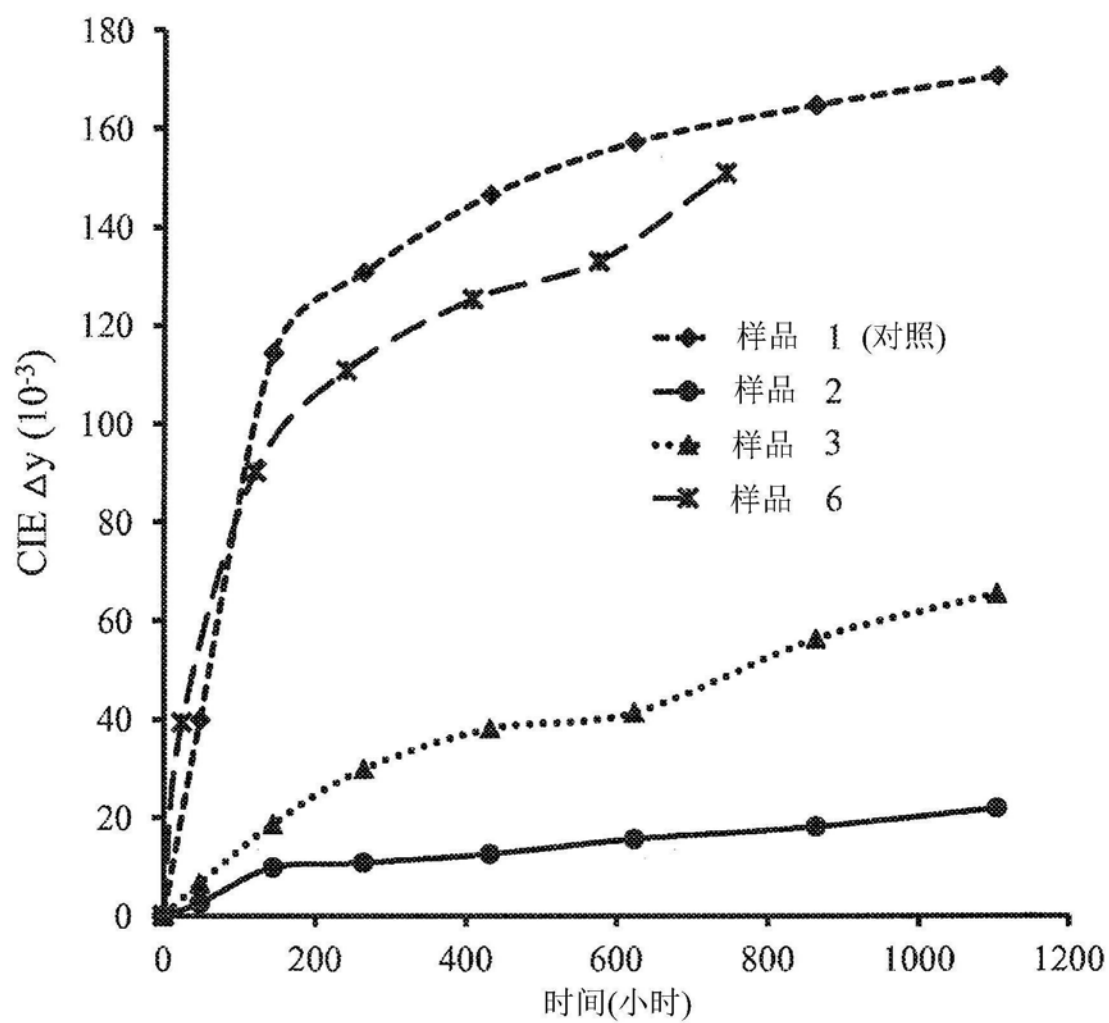


图17C

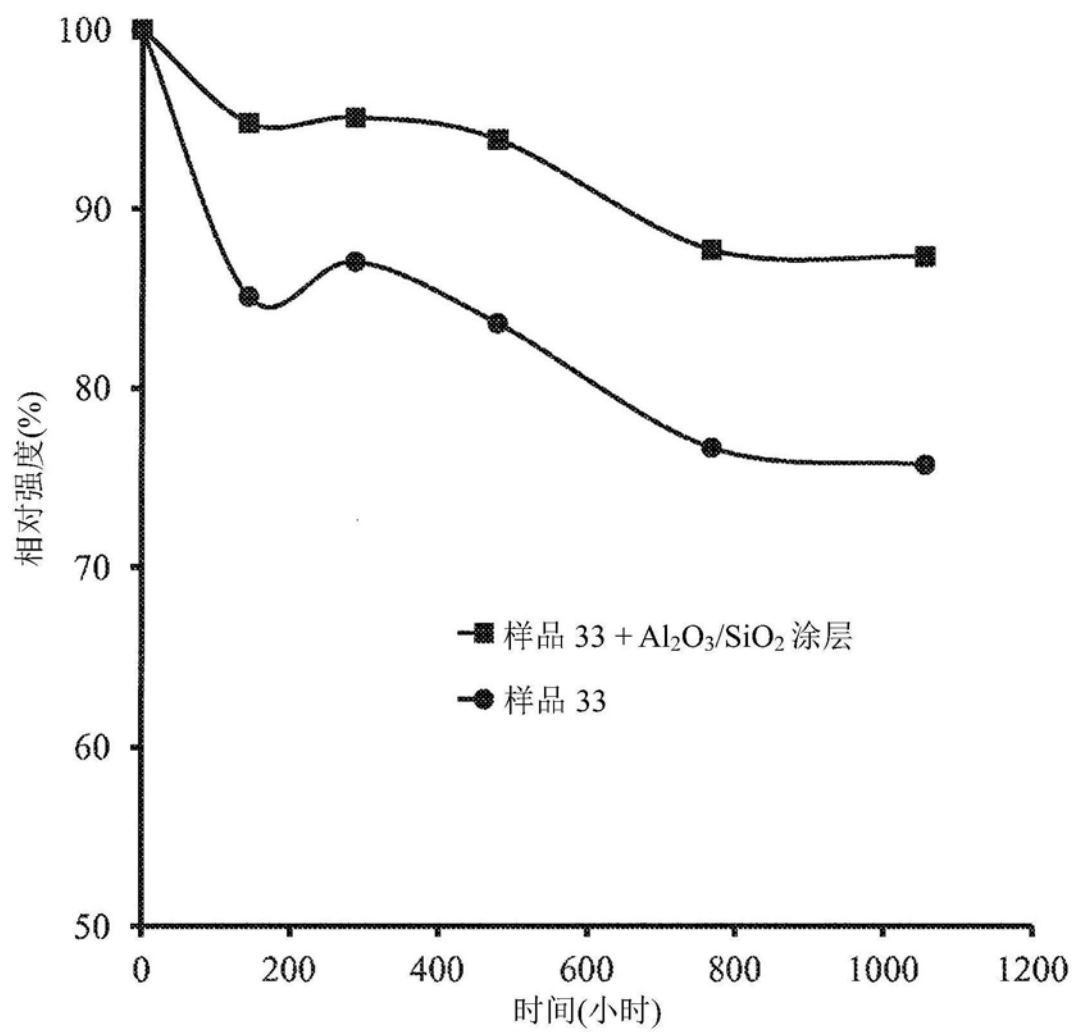


图18A

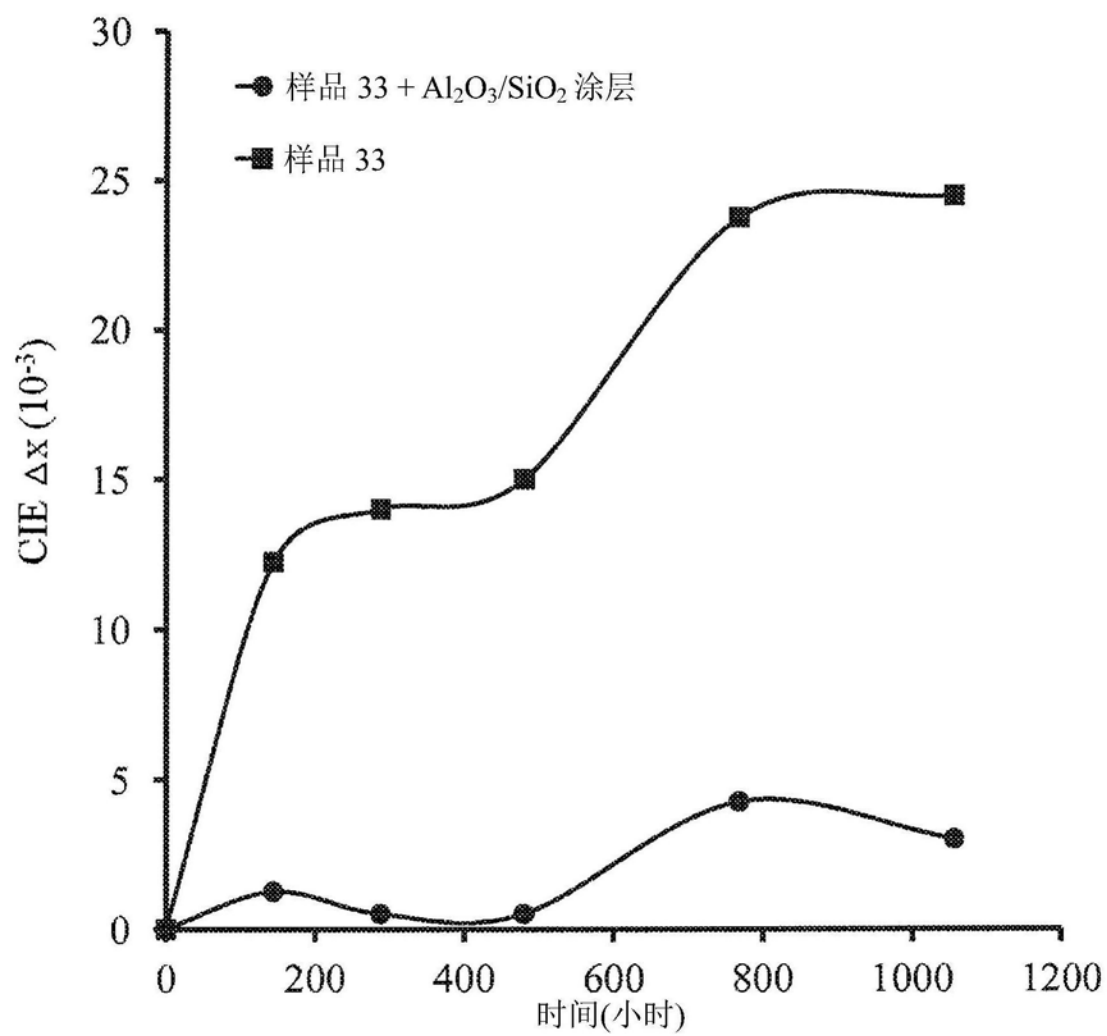


图18B

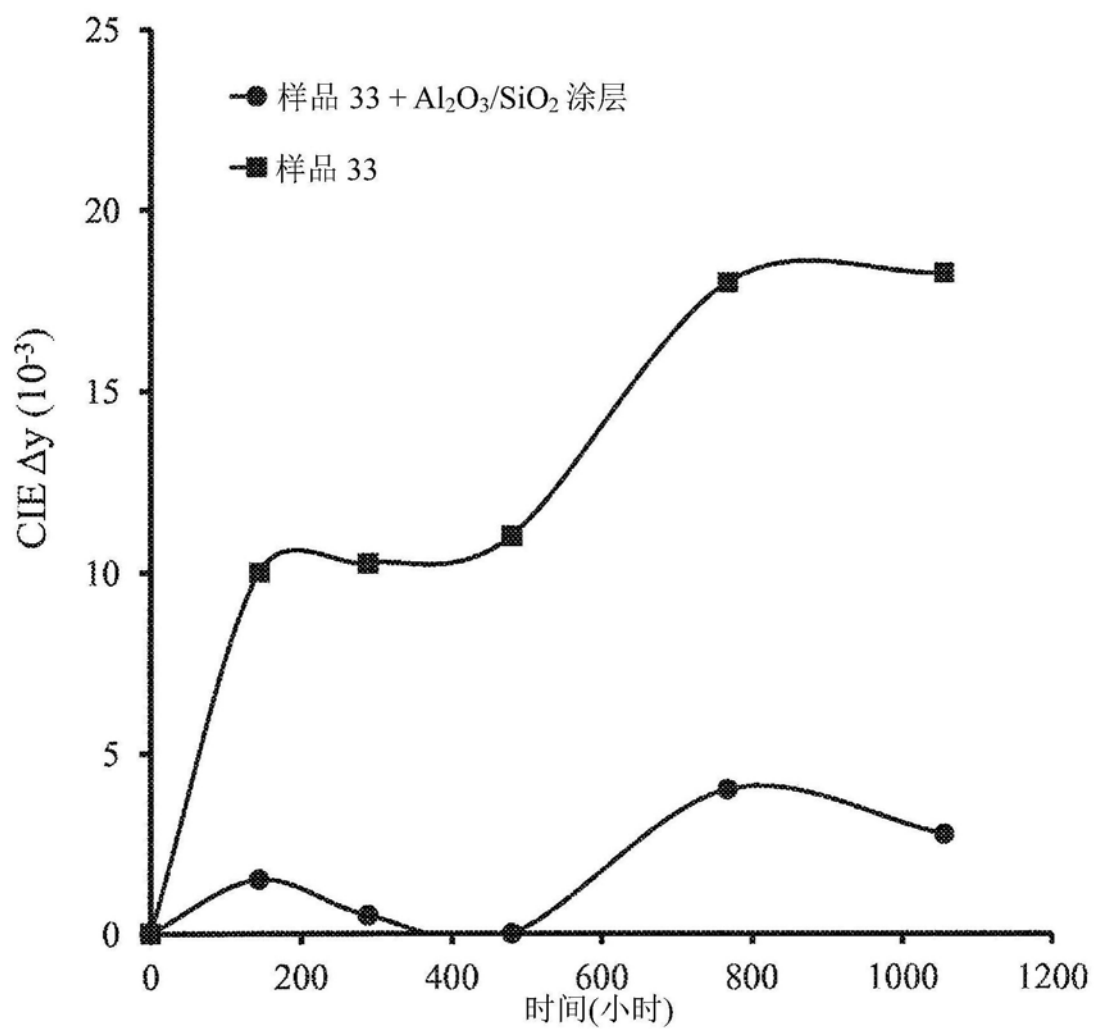


图18C

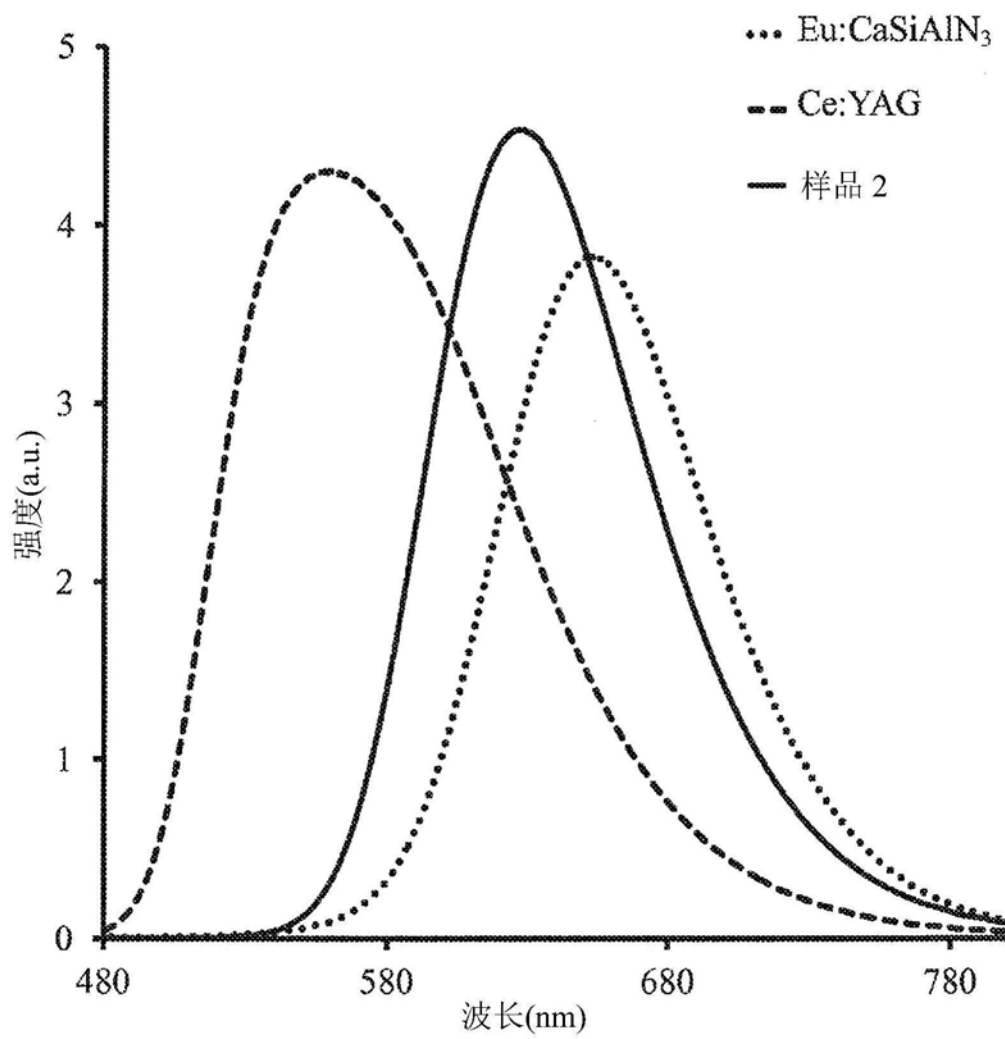


图19

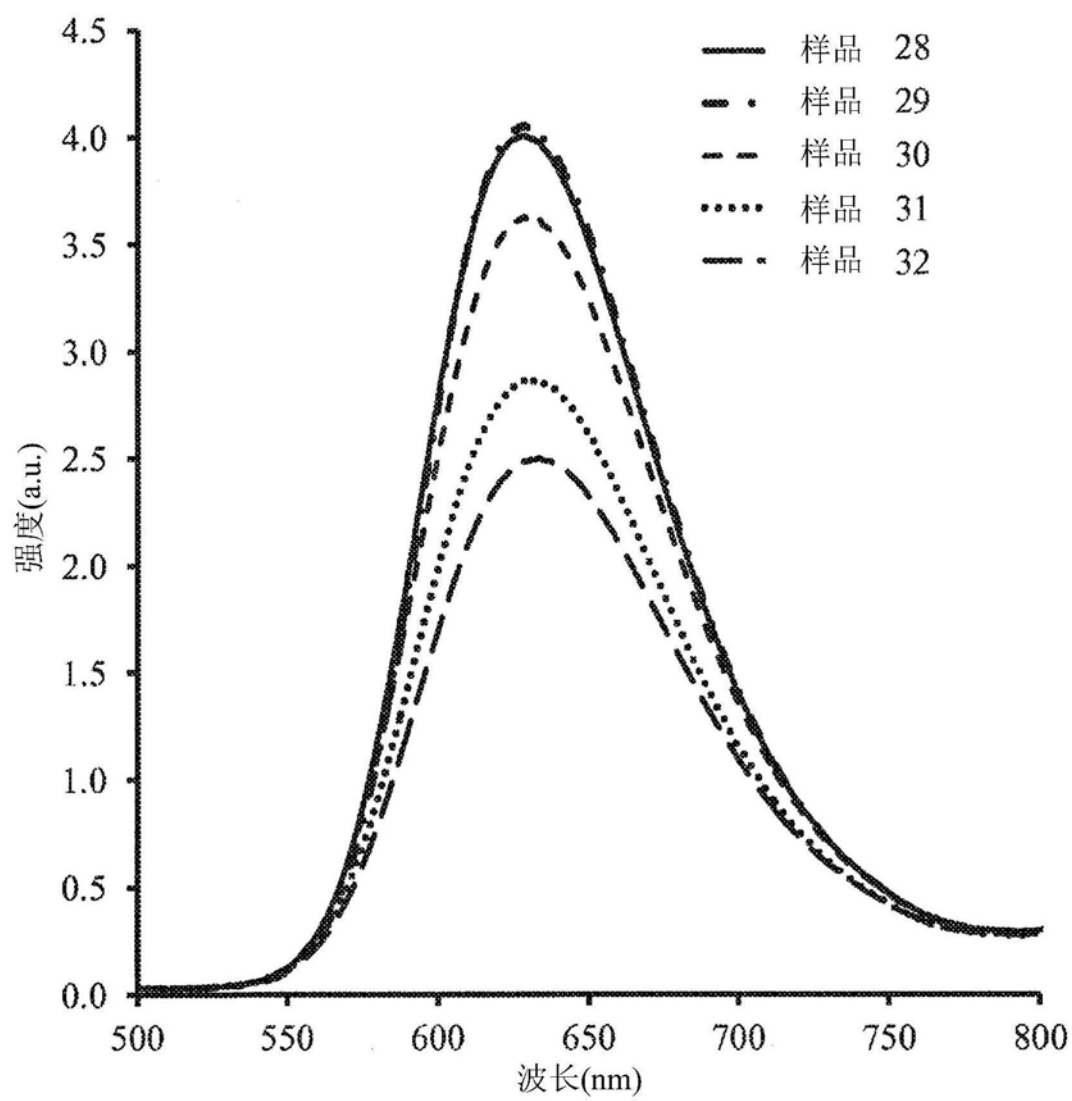


图20

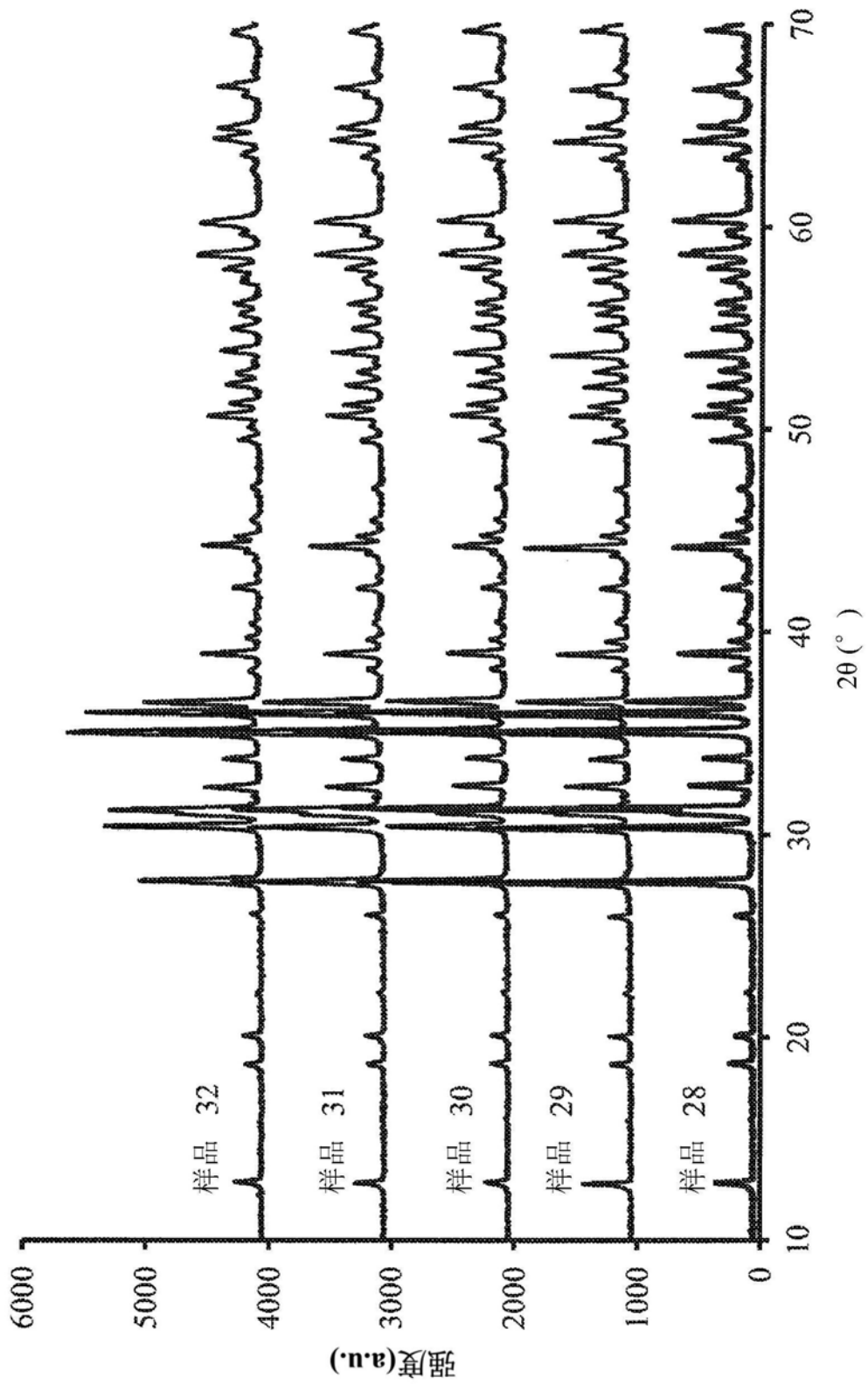


图21

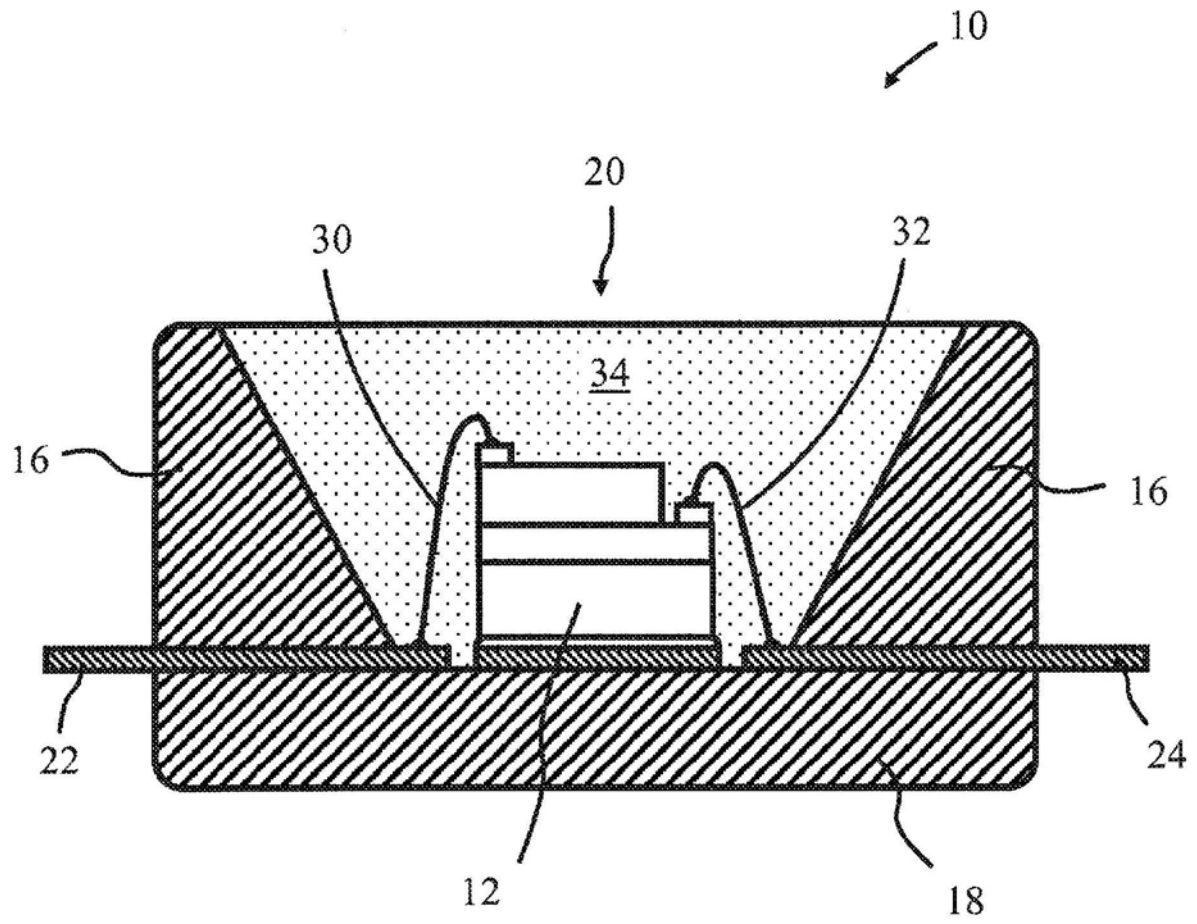


图22

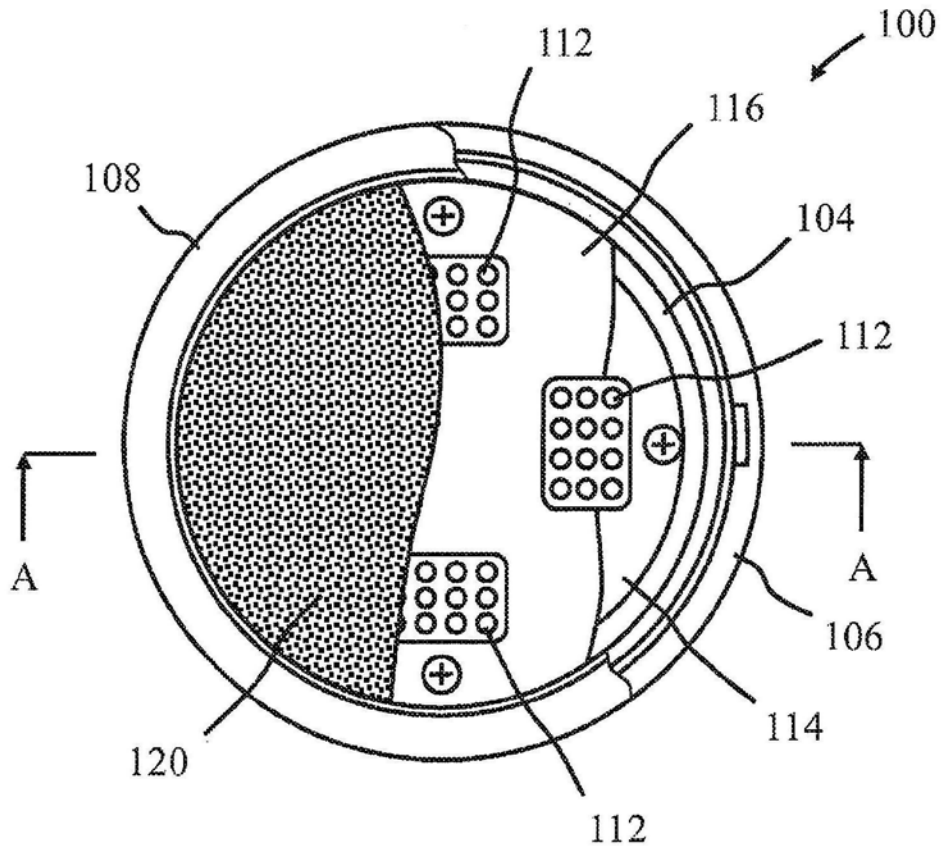


图23A

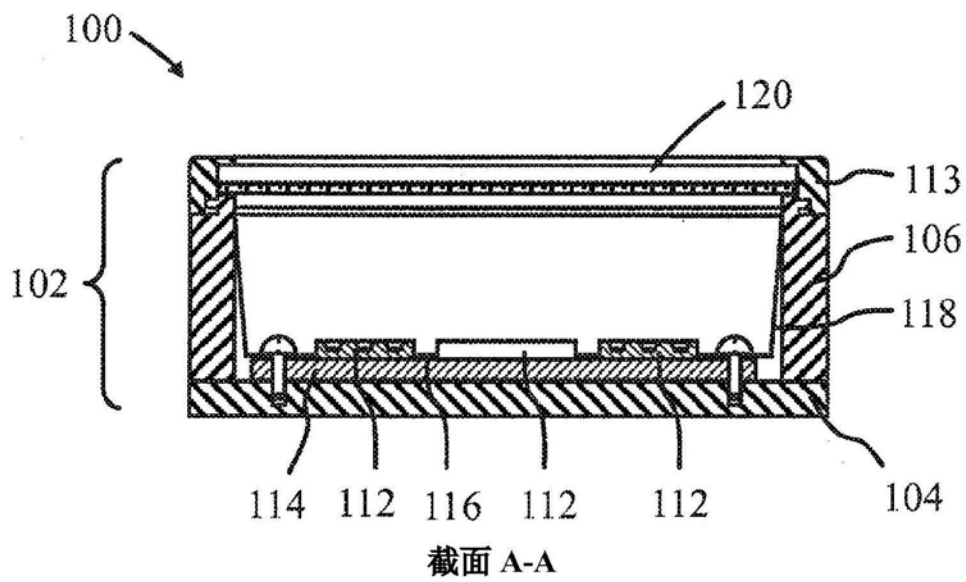


图23B