



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C09K 11/08 (2018.05)

(21)(22) Заявка: 2016117396, 08.10.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
08.10.2014

Дата регистрации:
19.11.2018

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
08.10.2013 DE 102013220315.2;
30.10.2013 DE 102013222144.4;
04.03.2014 DE 102014102853.8;
17.04.2014 DE 102014105589.6;
05.06.2014 DE 102014107984.1;
23.06.2014 DE 102014108759.3;
17.07.2014 DE 102014110058.1

(43) Дата публикации заявки: 15.11.2017 Бюл. № 32

(45) Опубликовано: 19.11.2018 Бюл. № 32

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 10.05.2016

(86) Заявка РСТ:
EP 2014/071544 (08.10.2014)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2015/052238 (16.04.2015)

Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр. 3, ООО
"Юридическая фирма Городисский и
Партнеры"

(72) Автор(ы):

ФИДЛЕР Тим (DE),
БИХЛЕР Даниэль (DE),
ЛАНГЕ Штефан (DE),
РЕМЕР Ребекка (DE),
ЕРМАНН Франк (DE),
ТИНЕЛЬ Фрауке (DE),
ХУККЕНБЕК Барбара (DE),
БАУМГАРТНЕР Александер (DE),
ШТЕППЕЛЬКАМП Вера (DE),
БЕНИШЬ Норберт (DE),
КУИ Хайлинг (DE)

(73) Патентообладатель(и):

ОСРАМ ОПТО СЕМИКОНДАКТОРЗ
ГМБХ (DE),
ОСРАМ ГМБХ (DE)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: БОЛЬШОЙ
ЭНЦИКЛОПЕДИЧЕСКИЙ СЛОВАРЬ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ, под ред.
Ишлинского А.Ю., Научное издательство
"Большая Российская энциклопедия", 2000,
с. 581. АХМЕТОВ Н.С., Неорганическая
химия, Москва, Высшая школа, 1975, с. 548,
табл. 54. US 2013/0140490 A1, 06.06.2013. US
2006/0255710 A1, 16.11.2006. US 2013/0001628
A1, 03.01.2013. WO 2012/009455 A1, (см.
прод.)

(54) ЛЮМИНОФОР, СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЛЮМИНОФОРА И ПРИМЕНЕНИЕ ЛЮМИНОФОРА

(57) Реферат:

Изобретение относится к химической промышленности. Люминофоры характеризуются следующими общими формулами: $Sr(Sr_aM_{1-a})Si_2Al_2N_6:D$ (1) или $Sr_xCa_{1-x}AlSiN_3:Eu$ (2), где М выбран из Ca, Ba, Zn, Mg и/или Li; D выбран

из Mn, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm и Yb; а имеет значение от 0,6 до 1,0; $0,8 < x \leq 1$. Для получения указанных люминофоров обеспечивают соответствующие реагенты в твердом состоянии, смешивают их и нагревают

в инертном газе или в азоте до температуры, превышающей 1500°C. Полученный прокаленный кек измельчают. Люминофор общей формулы (1) кристаллизуется в пространственных группах $P1$, $P2$, $P\bar{1}$ или $P2_1$, а концентрация D составляет от 0,1 до 20 мол.% в расчете на концентрацию щелочноземельных металлов. Люминофор общей формулы (2) в орторомбическом описании показывает отражение (R), имеющее индексы Миллера $1\bar{2}1$, имеет доминирующую длину

волны от 596 до 606 нм, причём от 0,1 до 5% узлов его кристаллической решетки, занимаемых Sr, Ca и/или Sr/Ca, заменено Eu. Полная ширина спектра излучения, испускаемого люминофором общей формулы (2), на полувысоте максимума составляет от 75 до 87 нм включительно, при этом он имеет относительный максимум поглощения в диапазоне длин волн от 410 до 450 нм включительно и может быть подвергнут стимулированию голубым светом для испускания излучения. 4 н. и 7 з.п. ф-лы, 92 ил.

(56) (продолжение):

19.01.2012. WO 2012/166841A1, 06.12.2012. EP 1696016 A1, 30.08.2006. EP 2135920 A1, 23.12.2009.

RU 2 6 7 2 7 4 7 C 2

RU 2 6 7 2 7 4 7 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
C09K 11/08 (2018.05)

(21)(22) Application: **2016117396, 08.10.2014**

(24) Effective date for property rights:
08.10.2014

Registration date:
19.11.2018

Priority:

(30) Convention priority:
08.10.2013 DE 102013220315.2;
30.10.2013 DE 102013222144.4;
04.03.2014 DE 102014102853.8;
17.04.2014 DE 102014105589.6;
05.06.2014 DE 102014107984.1;
23.06.2014 DE 102014108759.3;
17.07.2014 DE 102014110058.1

(43) Application published: **15.11.2017 Bull. № 32**

(45) Date of publication: **19.11.2018 Bull. № 32**

(85) Commencement of national phase: **10.05.2016**

(86) PCT application:
EP 2014/071544 (08.10.2014)

(87) PCT publication:
WO 2015/052238 (16.04.2015)

Mail address:
129090, Moskva, ul. B. Spasskaya, 25, str. 3, OOO
"Yuridicheskaya firma Gorodisskij i Partnery"

(72) Inventor(s):

FIDLER Tim (DE),
BIKHLER Daniel (DE),
LANGE Shtefan (DE),
REMER Rebekka (DE),
ERMANN Frank (DE),
TINEL Frauke (DE),
KHUKKENBEK Barbara (DE),
BAUMGARTNER Aleksander (DE),
SHTEPPELKAMP Vera (DE),
BENISH Norbert (DE),
KUI Khajling (DE)

(73) Proprietor(s):

OSRAM OPTO SEMIKONDAKTORZ
GMBKH (DE),
OSRAM GMBKH (DE)

(54) **LUMINOPHORE, METHOD FOR PRODUCING A LUMINOPHORE AND USE OF A LUMINOPHORE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to chemical industry. Luminophores are characterized by the following general formulas: $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{M}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6\cdot\text{D}$ (1) or $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3\text{:Eu}$ (2), where M is selected from Ca, Ba, Zn, Mg and/or Li; D is selected from Mn, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm and Yb; a has a value of 0.6 to 1.0; $0.8 < x \leq 1$. To produce these

luminophores, the corresponding reagents are provided in a solid state, mixed and heated in an inert gas or nitrogen to a temperature above 1,500 °C. Resulting calcined cake is grounded. Luminophore of the general formula (1) crystallizes in the space groups P1, P2, P1 or P2₁, and the concentration D is from 0.1 to 20 mol%, based on the concentration of alkaline earth metals. Luminophore of general formula (2) in the orthorhombic

description shows a reflection (R) having Miller indices $1\bar{2}1$, has a dominant wavelength from 596 to 606 nm, and from 0.1 to 5 % of its crystal lattice sites occupied by Sr, Ca and / or Sr / Ca, is replaced by Eu.

EFFECT: total width of the emission spectrum emitted by the phosphor of the general formula (2) at

the half maximum of the maximum is from 75 to 87 nm inclusive, while it has a relative absorption maximum in the wavelength range from 410 to 450 nm inclusive and can be subjected to stimulation with blue light to emit radiation.

11 cl, 92 dwg

R U 2 6 7 2 7 4 7 C 2

R U 2 6 7 2 7 4 7 C 2

Предоставляют люминофор. Кроме того, обеспечивают способ получения такого люминофора и применение такого люминофора. Люминофор, подходящий для применения в полупроводниковых элементах, таких как светоиспускающие диоды (LEDs) или лазерные диоды, указан в патентах EP 2135920 и EP 1696016.

5 Одна проблема, которую следует рассмотреть, представляет собой задачу установления люминофора, который имеет сравнительно узкополосное спектральное излучение в красной спектральной области.

Эта проблема решается, наряду с прочим, с помощью люминофора, с использованием способа получения люминофора и в результате применения люминофора, имеющих
10 признаки независимых пунктов формулы изобретения. Предпочтительные разработки являются предметом зависимых пунктов формулы изобретения.

Как правило, признаком люминофора по изобретению является то, что люминофор включает в себя неорганическое вещество, которое включает, в свою композицию, по меньшей мере, элемент D, элемент A1, элемент AX, элемент SX и элемент NX (где D
15 представляет собой один, два или более элементов из группы, включающей Mn, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, щелочные металлы (Li, Na, K, Rb, Cs) и Yb, A1 представляет собой один, два или более элементов из группы двухвалентных металлов, не включенных в D, SX представляет собой один, два или более элементов из группы четырехвалентных металлов, AX представляет собой один, два или более элементов из группы
20 трехвалентных металлов, и NX представляет собой один, два или более элементов из группы, включающей O, N, S, C, Cl, F) и имеет такую же кристаллическую структуру как $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6$.

Авторы изобретения обнаружили, что такой люминофор имеет целый ряд преимуществ по сравнению с обычно применяемыми люминофорами, что дополнительно
25 описано ниже.

Люминофор, «имеющий такую же кристаллическую структуру, как $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6$ », определяют в дальнейшем в данном документе как люминофор, который, также как пространственная группа $P2_1$, тоже может быть дополнительно
30 описан одной из пространственных групп 1-3 в соответствии с Международными Таблицами по Кристаллографии А, то есть, следующими пространственными группами: $P1$, $P2$, $P1$, и, где длина химических связей между элементами Al-N и Si-N, вычисленная из значений периода решетки и атомных координат согласно анализу по Ритвельду, находится в пределах значения, составляющего $\pm 15\%$ относительно значений, описанных
35 на фигуре 22.

В дополнительном варианте осуществления настоящего изобретения, пространственная группа представляет собой моноклинную группу $P2_1$.

В дополнительном варианте осуществления настоящего изобретения, неорганическое вещество может быть описано посредством следующей общей формулы:

40 $(\text{D}_a\text{Al}_b)(\text{D}_c\text{Al}_d)\text{SX}_e\text{AX}_f\text{NX}_g$,

где $a+b \leq 1$ и $c+d \leq 1$, и, где параметры a, b, c, d, e, f и g удовлетворяют следующим условиям:

$0 \leq a \leq 0,5$; $0 \leq c \leq 0,5$; $0 \leq b \leq 1$; $0 \leq d \leq 1$; $a+c > 0$; $b+d < 2$; $0,1 \leq e \leq 8$; $0,1 \leq f \leq 16$; $0,8(f + 4/3 e + 2/3 (b+d)) \leq g$; и $g \leq 1,2 (f + 4/3 e + 2/3 (b+d))$.

45 Предпочтительно, применяются следующие условия: $0 \leq a \leq 0,1$; $0 \leq c \leq 0,1$; $0 \leq b \leq 1$; $0 \leq d \leq 1$; $a+c > 0$; $b+d < 2$; $0,1 \leq e \leq 8$; $0,1 \leq f \leq 16$; $0,8(f + 4/3 e + 2/3 (b+d)) \leq g$; и $g \leq 1,2 (f + 4/3 e + 2/3 (b+d))$.

В дополнительном варианте осуществления, люминофор имеет общую эмпирическую

формулу $A1(A1_aM_{1-a})SX_2AX_2NX_6:D$. В этой формуле, A1 представляет собой, по меньшей мере, один элемент двухвалентного металла, например, Sr, M представляет собой другой элемент двухвалентного металла, например, Ca, SX содержит, по меньшей мере, один четырехвалентный элемент, например, Si и/или C, AX содержит, по меньшей мере, один

трехвалентный элемент, например, Al и/или La, и NX содержит, по меньшей мере, один элемент, выбираемый из группы, включающей N, O, F, Cl.

Кроме того, общие элементы A1, M, SX, AX и NX в этой эмпирической формуле могут быть определены таким же образом, как уже описано выше, то есть, D как один, два или более элементов из группы, включающей Mn, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, щелочные металлы (Li, Na, K, Rb, Cs), в особенности Li, Tm и Yb, A1 как один, два или более элементов из группы двухвалентных металлов, не включенных в D, SX представляет собой один, два или более элементов из группы четырехвалентных металлов, например, Si, C, Ge, Hf, Zr, Ti, AX как один, два или более элементов из группы трехвалентных металлов, например, Al, La, Ga, In, B, и NX как один, два или более

элементов из группы, включающей O, N, S, C, Cl, F.

Значение параметра а может находиться между 0,6 и 1,0, или между 0,8 и 1,0. Кроме того, допускается, что $a < 1$.

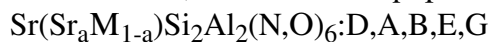
Настоящее изобретение дополнительно обеспечивает, в дополнительном варианте осуществления, люминофор с общей формулой:



где люминофоры по изобретению подвергнуты солегирированию элементами A, B, E, G и L, и эти солегирирующие добавки могут занимать либо положения в узлах кристаллической решетки основного вещества, либо в междоузлиях кристаллической решетки. Общий элемент X представляет собой элементы, такие как, например, O или галоген, которые, в частности, также служат для уравнивания носителей заряда, если в кристаллической решетке присутствуют занятые междоузлия или в узлах кристаллической решетки присутствуют пустоты.

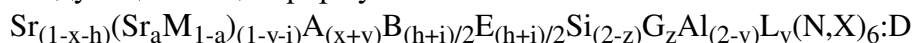
Металл M здесь выбирают из Ca, Ba, Mg как таковых или в комбинации, A выбирают из двухвалентных металлов, которые отличаются от используемых M и дополнительной легирующей добавки D, например, из Cu, Zn или их комбинаций, B представляет собой трехвалентные металлы, в особенности, переходные или редкоземельные металлы, например, La или Pr, и E представляет собой одновалентные металлы, например, Li или другие щелочные металлы, такие как Cs, Rb, K или Na. G представляет собой четырехвалентные элементы, например, C или Ge, или Hf, Zr, Ti. Элемент L здесь представляет собой трехвалентные элементы, например, B, Ga или In.

В частности, этот люминофор может иметь следующую общую формулу:

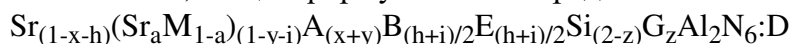


В дальнейшем в данном документе, по соображениям упрощения вместо общей формулы $Sr(Sr_aM_{1-a})Si_2Al_2(N,O)_6:D,A,B,E,G$ синонимично используют формулы $Sr(Sr_aM_{1-a})Si_2Al_2(N,O)_6:D$ и $Sr(Sr_aM_{1-a})Si_2Al_2(N,O)_6:Eu$, $Sr(Sr_aM_{1-a})Si_2Al_2(N)_6:D$ и $Sr(Sr_aM_{1-a})Si_2Al_2(N)_6:Eu$.

Легирующие добавки могут, кроме того, занимать особые положения в пределах кристаллической решетки люминофоров по изобретению, например, в узлах решетки или в междоузлиях, и также могут заменять элементы, присутствующие в люминофорах, так что это дает в результате, в дополнительном варианте осуществления, люминофор со следующей общей формулой:



В частности, общая формула может представлять собой следующее:



где металл М и элементы А, В и Е представляют собой элементы, аккуратно описанные выше, и, где $0 \leq x+y \leq 0,4$, предпочтительно $0 \leq x+y \leq 0,3$, более предпочтительно $0,04 \leq x+y \leq 0,3$, $x+y$ может, в частности, иметь значение 0,2 или 0,04, и также $0 \leq h+i \leq 0,4$, предпочтительно $0 \leq h+i \leq 0,3$, более предпочтительно $0,04 \leq h+i \leq 0,3$, где также возможно, что В не присутствует, так что $x=0$ и $y=0$. Параметры $h+i$ могут, в частности, иметь значение 0,2 или 0,04, где также возможно, что В и Е не присутствуют, так что $h=0$ и $i=0$. В этом случае, двухвалентные металлы А и/или комбинация трехвалентных и

одновалентных металлов В и Е в равномолярных пропорциях могут заменять Sr и/или Ca. Параметры $x+y$, $h+i$ и z могут быть выбраны независимо друг от друга. Кроме того, также возможно, что каждый из параметров, выбранных из x и y и h и i , независимо имеет значение 0.

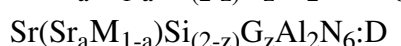
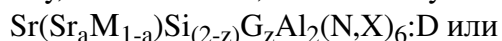
Г представляет собой четырехвалентные элементы, например, С или Ge, которые заменяют Si, где параметр z является следующим: $0 \leq z \leq 1$, или $0 \leq z \leq 0,5$, или $0,02 \leq z \leq 0,3$, где z может, в частности, иметь значение 0,02 или 0,4, или четырехвалентный элемент может не присутствовать, так что $z=0$. Параметр v для элемента L может принимать следующие значения: $0 \leq v \leq 1$, и также $0 \leq v \leq 0,5$.

Замена Sr и М посредством А и/или замена Sr и М посредством комбинации В и Е может привести к изменению цветового локуса цветового пространства CIE, к изменению доминирующей длины волны, отражательной способности, световой эффективности излучения LER, характеристик температурного тушения, стабильности излучения, чувствительности к гидролизу и/или FWHM (полной ширины на полувысоте максимума) для люминофора по изобретению, и, следовательно, к обнаружению дополнительных

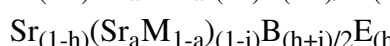
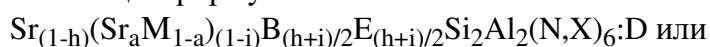
путей приспособливания люминофоров по изобретению к конкретным применениям. Замена Si посредством G может, кроме того, привести к значительному сдвигу длины волны излучения люминофора и может, таким образом, способствовать улучшению показателя цветопередачи, особенно в случае передачи глубоких красных оттенков. Солегирирование углеродом, например, таким образом увеличивает число вариантов

выбора для достижения конкретных цветовых локусов.

Кроме того, возможно, что четырехвалентный элемент G, например, С, также частично заменяет атомы азота в люминофорах по изобретению, и в этом случае G присутствует в виде G^{4+} , так что дает в результате следующую общую структурную формулу:



В дополнительном варианте осуществления люминофора, возможно, что каждый из $x+y$, $h+i$ и/или $z=0$, и в этом случае следующая общая формула имеет место:



когда $x+y=0$ ($x=0$ и $y=0$), и, кроме того, $h+i=0$ ($h=0$ и $i=0$),

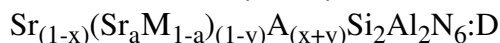
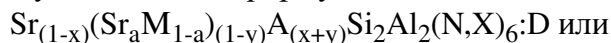
или общая формула:



имеет место, когда $z=0$ и $x+y=0$ ($x=0$ и $y=0$).

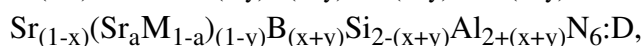
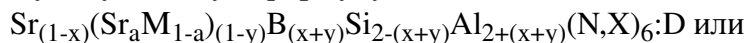
К тому же, является возможным то, что исключительно двухвалентные элементы А

заменяют Sr и M, то есть, ни B, ни E, ни G не присутствует, что в результате дает следующие общие формулы:



Кроме того, M в вышеупомянутых формулах предпочтительно может представлять собой Ca.

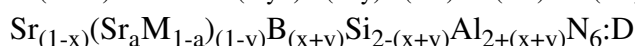
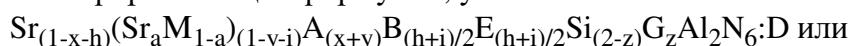
Дополнительный вариант осуществления люминофора по изобретению имеет следующую общую формулу:



так что Sr и M, и Si заменяются комбинацией трехвалентных металлов B и Al, где также применяются следующие условия: $0 \leq x+y \leq 0,4$, предпочтительно $0,04 \leq x+y \leq 0,3$, $x+y$, в частности, может иметь значение 0,2.

Все выше упомянутые люминофоры имеют сильное поглощение в голубой спектральной области и испускают красное вторичное излучение. Кроме того, эти люминофоры имеют такую же кристаллическую структуру, что и $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6$, и поэтому кристаллизуются в пространственных группах P1, P2, P1, особенно в моноклинной пространственной группе P2₁.

Дополнительный вариант осуществления настоящего изобретения также обеспечивает люминофоры с общей формулой, уже описанной выше:

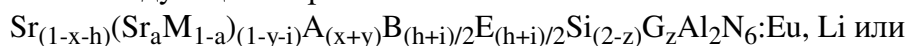


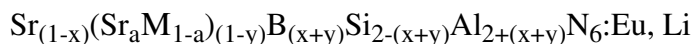
где D представляет собой один, два или более элементов из группы, включающей Mn, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, щелочные металлы, то есть, Li, Na, K, Rb, Cs, предпочтительно Li и Yb. D предпочтительно выбирают из Eu, Ce, Li, Mn и их комбинаций. Предпочтительно, активатор D выбирают из, по меньшей мере, одного элемента из Eu, Ce, Mn, в частности, Eu, Ce или Mn, или смеси Eu, Ce, Li. В результате использования последних активаторов, можно с конкретной эффективностью скорректировать цветовой locus люминофора в цветовом пространстве CIE, его доминирующую длину волны λ_{dom} , световую эффективность излучения LER, FWHM (полную ширину на полувысоте максимума), и коэффициент диффузного отражения при 450-470 нм.

Другой конкретной возможностью является легирование Eu-легированных люминофоров по изобретению щелочными металлами, то есть, Li, Na, K, Rb, Cs, предпочтительно Li. Легирование щелочными металлами, в частности, может привести к снижению ширины спектральной линии на полувысоте FWHM, и дать в результате улучшенные характеристики в отношении температурного тушения, и улучшение световой эффективности излучения.

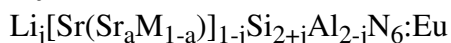
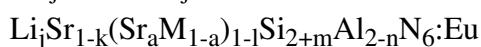
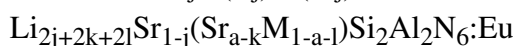
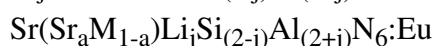
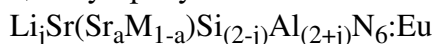
В дополнительном варианте осуществления настоящего изобретения, активатор D представляет собой комбинацию Eu и одного или более щелочных металлов, предпочтительно Li. Это может привести к дополнительному снижению FWHM испускаемого излучения, к улучшению характеристик температурного тушения и квантовой эффективности излучения.

Общая формула этого люминофора, имеющего комбинацию Eu и Li, может быть описана следующим образом:





В этом случае, может иметь место то, что ионы металла лития занимают положения в кристаллической решетке основного вещества и/или присутствуют в промежуточных местах кристаллической решетки (междоузлиях). Уравновешивание носителей заряда может происходить путем корректировки соотношения Si:Al и/или путем частичной замены N кислородом и/или галогенами, такими как F. Также могут иметь место распределенные по случайному закону пустоты в катионных узлах решетки. По этой причине, для описания люминофоров по изобретению, имеющих Eu и Li в качестве активаторов, также подходят следующие общие формулы, где не показаны дополнительные элементы A, B, E и G, по соображениям ясности, но они могут по существу присутствовать:



Следующее применяется к параметру j: $0 \leq j \leq 0,2$, предпочтительно $0 \leq j \leq 0,15$, дополнительно предпочтительно $0 \leq j \leq 0,05$. В дополнительном варианте осуществления, люминофор имеет общую эмпирическую формулу $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{M}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{D}$. В этой формуле, M представляет собой Ca и/или Ba. Кроме того, M также может быть выбран из группы, включающей Ca, Ba, Zn, Mg и/или Li, как таковой или в комбинации. В этих случаях и в выше описанных общих формулах, значение a может иметь величину 0,6-1,0, предпочтительно 0,8-1,0 (исключая граничные значения). В частности, значение a выбирают из диапазона 0,7-0,99, более предпочтительно из диапазона 0,85-0,99, включая граничные значения.

Активатор D может, в дополнительном варианте осуществления изобретения, присутствовать с молярным процентным содержанием от 0,1% до 20% мол., или 0,1%-10% мол., или 1%-10% мол., или 0,5%-5% мол., или 2%-5% мол., или 0,8%-3% мол. Здесь и в дальнейшем в данном документе, выраженные в процентах числа для активатора, особенно для Eu, следует понимать как молярные процентные содержания с учетом молярных долей щелочноземельных металлов в конкретном люминофоре.

Активатор D может быть предпочтительно выбран из металлов Eu, Ce, Mn и Li и их комбинаций. Кроме того, активатор D может представлять собой Eu, Mn или Ce, и комбинации Eu, Ce и Li.

При повышении концентрации европия в качестве легирующей добавки, доминирующая длина волны излучения люминофоров по изобретению сдвигается к большим длинам волн от оранжевой к красной цветовой области (см. фигуру 58a), с ростом относительной интенсивности фотолюминесценции на 0,1- приблизительно 4% мол. и затем опять с падением по мере того, как концентрации европия в качестве активатора продолжают повышаться (см. фигуру 58b). С учетом относительной интенсивности фотолюминесценции, предпочтителен диапазон концентраций, составляющий 1-10% мол. Eu, или 2-5% мол. Eu. В значительной мере схожий характер изменения относительной интенсивности фотолюминесценции проявляется при оценивании глазом этой характеристики, которая подобным образом повышается при увеличении концентраций европия в качестве активатора и затем опять падает от приблизительно 4% мол. до приблизительно 20% мол. (см. фигуру 58c). С учетом интенсивности фотолюминесценции, оцененной глазом, предпочтительны концентрации

активатора в диапазоне 0,4-10% мол. Eu, или 1-5% мол. Eu.

По меньшей мере, в одном варианте осуществления, обеспечивают люминофор, который излучает красный или оранжевый свет. Красный или оранжевый свет означает то, что люминофор испускает излучение, имеющее доминирующую длину волны, равную, по меньшей мере, 560 нм, предпочтительно от 585 нм до 640 нм включительно, в частности от 590 нм до 615 нм включительно.

Доминирующая длина волны представляет собой именно ту длину волны, которая, как обнаружено, является точкой пересечения спектральной линии цвета на стандартном цветовом графике цветовой модели CIE с прямой линией, где эта прямая линия исходит из точки белого цвета на стандартном цветовом графике цветовой модели CIE и проходит через локус реального цвета излучения. Как правило, доминирующая длина волны отличается от длины волны с максимальной интенсивностью. Конкретнее, доминирующая длина волны в красной спектральной области находится на участке меньших длин волн, чем длина волны с максимальной интенсивностью.

По меньшей мере, в одном варианте осуществления, люминофор имеет общую эмпирическую формулу $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{D}$. В этой формуле, D представляет собой, по меньшей мере, один активирующий элемент. Зачастую, D образован элементом Eu и/или еще Ce. Другие или дополнительные активирующие элементы или легирующие добавки могут быть выбраны из группы, включающей Mn, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, и Lu, каждый из них как таковой или в комбинации. Возможно, что люминофор включает дополнительные элементы, например, в форме примесей, и в этом случае эти примеси, взятые вместе, предпочтительно должны иметь максимальную долю по массе в люминофоре, составляющую не более 0,1 частей на тысячу или 100 ppm или 10 ppm, частей на миллион.

По меньшей мере, в одном варианте осуществления, обеспечивают люминофор, который испускает красный свет и предпочтительно, который возбуждается голубым светом. Люминофоры, которые могут возбуждаться в ультрафиолетовой области спектра - сине-зеленой области спектра и, которые излучают красный свет, имеют большое значение для изготовления диодов белого свечения. В частности, в случае светоиспускающих диодов, имеющих низкие цветовые температуры, называемых диодами теплого белого свечения, и/или в случае светоиспускающих диодов, имеющих высокий показатель цветопередачи, необходимы люминофоры такого типа.

Люминофоры такого типа также необходимы во множестве других применений, например, для подсветки дисплея, которые называются применениями цвет-потребованию, или еще для светоиспускающих диодов с полным преобразованием в оранжевый и красный цвет. Применение в комбинации с органическим светоиспускающим диодом, для краткости OLED, точно так же является возможным. Описываемый в данном документе люминофор можно использовать для таких применений, и, подобно тому, для лазерных применений, таких как способ с использованием LARP (активируемого лазером удаленного люминофора).

По меньшей мере, в одном варианте осуществления, люминофор на порошковой дифрактограмме при облучении монохроматическим излучением $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ имеет отражение при угле 2 тета от $36,7^\circ$ до $37,0^\circ$, в соответствии с композицией люминофора. Точное положение этого отражения зависит от общей эмпирической формулы люминофора. Интенсивность этого отражения, а именно, с учетом основного отражения, составляет предпочтительно, по меньшей мере, 0,3% или 0,5% и/или, по большей мере, 10% или 8% или 5% или 4%.

По меньшей мере, в одном варианте осуществления, доминирующая длина волны

люминофора составляет, по меньшей мере, 596 нм или 598 нм. Альтернативно или дополнительно, доминирующая длина волны составляет, по большей мере, 610 нм, 606 нм или 604 нм. Длина волны с максимальной интенсивностью соответствует, например, по меньшей мере, 605 нм или 610 нм и/или, по большей мере, 630 нм или 625 нм.

5 По меньшей мере, в одном варианте осуществления, люминофор имеет ширину спектральной линии на полувысоте, то есть, на уровне половины максимальной высоты, FWHM или, для краткости, полную ширину на полувысоте максимума, равную, по меньшей мере, 70 нм или 75 нм или 78 нм. Максимальная величина для этого спектрального диапазона составляет предпочтительно 90 нм или 87 нм или 84 нм или 10 82 нм.

По меньшей мере, в одном варианте осуществления, люминофор имеет максимум поглощения в голубой области спектра, в частности, относительный максимум поглощения. Голубая область спектра конкретно относится к длинам волн, имеющим значение, по меньшей мере, 400 нм и/или не более 480 нм. Например, максимум кривой 15 поглощения находится на уровне, по меньшей мере, 410 нм или 420 нм и/или не более 450 нм или 440 нм.

Вышеупомянутые значения, относящиеся к спектральным свойствам люминофора, главным образом, применяются при комнатной температуре, то есть, приблизительно при 300 К.

20 В дополнение к вышесказанному, подробно описывается способ получения такого люминофора. Признаки люминофора, следовательно, также раскрываются в отношении способа, и наоборот.

По меньшей мере, в одном варианте осуществления, способ имеет, по меньшей мере, следующие стадии, предпочтительно в указанной последовательности:

25 А) обеспечение реагентов в твердом состоянии для Sr, Al, Si и Eu и необязательно для Ca,

В) смешение реагентов,

С) нагревание реагентов в среде инертного газа, конкретно, в атмосфере азота, или в образующей газ атмосфере, до, по меньшей мере, 1500°C и получение прокаленного 30 осадка,

и

Д) измельчение прокаленного осадка с получением люминофора.

По меньшей мере, в одном варианте осуществления способа, по меньшей мере, стадию (С) или же все стадии осуществляют при приблизительно атмосферном давлении. 35 Конкретнее, способ в том случае не осуществляют в условиях высокого давления.

Предпочтительно, атмосферное давление и/или общее давление находится в диапазоне от 0,9 бар до 1,5 бар или от 0,95 бар до 1,05 бар включительно.

Реагенты и источники, используемые для стронция, алюминия и/или кальция, могут представлять собой соответствующие чистые металлы или же металлические сплавы 40 с подходящими металлами. Используемые реагенты также могут представлять собой силициды, гидриды, нитриды, оксинитриды, галогениды и/или оксиды этих металлов. Кроме того, можно использовать смеси этих соединений.

Реагенты или источники, используемые для кремния для получения люминофора, могут представлять собой соединение кремния с металлом, нитрид кремния, силицид 45 щелочноземельного металла, диимид кремния, или смесь этих соединений. Предпочтение отдают использованию нитридов кремния и/или соединений кремния с металлами.

Реагенты или источники, используемые для Eu, могут представлять собой металлический европий, сплав европия, оксид европия, нитрид европия, гидрид европия

или галогенид европия. Так же можно использовать смеси этих соединений.

Предпочтение отдают использованию оксида европия в качестве реагента для европия.

Реагенты, используемые для дополнительных четырехвалентных элементов G, например, C, трехвалентных элементов B, например, La, одновалентных элементов E, например, Li, и двухвалентных элементов A, отличающихся от D и M, например, Cu или Zn, могут, например, представлять собой соответствующие элементы, силициды, гидриды, нитриды, оксинитриды, карбонаты, гидроксиды, галогениды и/или оксиды этих элементов и соединения, полученные из них, например, гидраты. Например, можно использовать M_2O_3 , CuO, Zn_3N_2 , La_2O_3 , $Li_2B_4O_7$ и графит.

По меньшей мере, в одном варианте осуществления, для улучшения степени кристалличности и/или для содействия росту кристаллов используют агент, понижающий температуру плавления, и/или флюс. Для этой цели, предпочтительно применяют хлориды, фториды, галогениды и/или борсодержащие соединения используемых щелочноземельных металлов. Также могут быть использованы комбинации двух или более агентов, понижающих температуру плавления, или флюсов. Используемые агенты, понижающие температуру плавления, и/или флюсы представляют собой конкретно, например, по меньшей мере, одно из следующих веществ: 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 , $Li_2B_4O_7$, $NaBO_2$, $Na_2B_4O_7$, $LiBF_4$. Также подходят NH_4HF_2 , $NaBF_4$, KBF_4 , EuF_3 и соединения, полученные из них, например, гидраты.

По меньшей мере, в одном варианте осуществления, исходные вещества, конкретно для Sr, Ca, Al и/или Si, а также Eu, и необязательно также для дополнительных четырехвалентных элементов G, например, C, трехвалентных элементов B, например, La, одновалентных элементов E, например, Li, и двухвалентных элементов A, отличающихся от D и M, например, Cu или Zn, развешивают согласно общей эмпирической формуле люминофора. Компоненты, представляющие собой щелочноземельные металлы, Sr, Ca, также могут быть развешаны порциями с избытком, для того чтобы компенсировать какие-либо потери на испарение, которые возникают во время синтеза. Кроме того, также можно применять Ba в качестве компонента, представляющего собой щелочноземельный металл.

По меньшей мере, в одном варианте осуществления, за стадией D) следует стадия E). На стадии E) люминофор подвергают дополнительному прокаливанию, что также может называться термообработкой. Прокаливание проводят, главным образом, при температуре, по меньшей мере, 1500°C и предпочтительно в атмосфере азота или в образующей газ атмосфере. Образующая газ среда относится к смеси N_2 и H_2 .

Температура, равная, по меньшей мере, 1500°C , на стадиях C) и/или E) предпочтительно применяется в течение, по меньшей мере, четырех часов или шести часов. Например, на каждой из стадий C) и E), применяют температуру $1650^\circ \pm 50^\circ\text{C}$.

В альтернативном варианте осуществления способа по изобретению в отношении получения такого люминофора, вместо стадии E), также предлагается повторное осуществление стадий C) и D).

По меньшей мере, в одном варианте осуществления, реагенты смешивают в шаровой мельнице или в барабанном смесителе. В операции смешивания, может быть преимущественным выбор таких условий, при которых в смесь подводится большое количество энергии, что будет приводить к дроблению реагентов. Получаемое в результате повышение однородности и реакционной способности смеси может иметь положительное влияние на свойства образующегося при этом люминофора.

Путем контролируемого изменения объемной плотности или путем модифицирования образования агломерированных частиц смеси реагентов, можно снизить образование вторичных фаз. Кроме того, могут оказаться затронутыми распределение частиц по

размеру, морфология частиц и/или выход получающегося в результате люминофора. Особенно подходящими методами для целей настоящего изобретения являются операции просеивания через сито и гранулирования, включающие использование подходящих добавок.

По меньшей мере, в одном варианте осуществления, выполняют закалку, конкретно в тигеле, изготовленном из нитрида вольфрама, молибдена или бора. Закалку предпочтительно осуществляют в герметичной печи в атмосфере азота или в атмосфере азота/водорода. Среда может быть текучей или стационарной. Кроме того, в печном пространстве может присутствовать углерод в тонкоизмельченной форме. Также можно проводить много этапов закалки люминофора, с тем, чтобы улучшать или контролировать степень кристалличности или распределение частиц по размеру.

Дополнительными преимуществами могут быть более низкая плотность дефектов, сопутствующие тому улучшенные оптические свойства люминофора и/или более высокая стабильность люминофора. Между термическими обработками, люминофор может быть обработан самыми разнообразными способами, или к люминофору могут быть добавлены вещества, такие как агенты, понижающие температуру плавления.

Для дробления люминофора, можно, например, использовать мельницу, мельницу с псевдооживленным слоем или шаровую мельницу. В операции дробления, предпочтительно надежно обеспечивать поддержание доли получаемых расколотых зерен кристаллов на минимальном уровне, поскольку они могут ухудшить оптические свойства люминофора.

Люминофор может быть дополнительно промыт. Для этой цели, люминофор может быть промыт водой или водными растворами кислот, такими как хлористоводородная кислота, азотная кислота, фтористоводородная кислота, серная кислота, органические кислоты или их смесь. Люминофор может быть альтернативно или дополнительно промыт щелочью, такой как раствор гидроксида натрия, раствор гидроксида калия, водный раствор аммиака или их смеси. Альтернативно или дополнительно, возможна промывка органическими растворителями, такими как ацетон, пропанол и/или фенол. Промывка предпочтительно следует после дробления.

По меньшей мере, в одном варианте осуществления, например, закалка, дополнительное прокаливание, дробление, просеивание через сито и/или промывка приводят в результате к удалению вторичных фаз, стеклофаз или другого загрязнения и, следовательно, к улучшению оптических свойств люминофора. С помощью такой обработки также можно удалять или растворять небольшие частицы люминофора и влиять на распределение частиц по размеру в соответствии с применением. Кроме того, такая обработка может изменять поверхность частиц люминофора контролируемым образом, например, в результате удаления конкретных составляющих с поверхности частиц. Такая обработка, также в сочетании с последующей обработкой, может приводить к улучшенной стабильности люминофора. В частности, может быть нанесен защитный слой, в самой своей основе известный сам по себе.

Дополнительно точно описывается применение такого люминофора. Признаки, относящиеся к применению, следовательно, также раскрываются в отношении способа и люминофора, и наоборот.

По меньшей мере, в одном варианте осуществления, люминофор используют в светоиспускающей диоде как источнике излучения в качестве первого люминофора в

осветительном устройстве. Светоиспускающий диод содержит, по меньшей мере, один полупроводниковый чип, который излучает в голубой и/или в ультрафиолетовой (УФ) областях спектра, в процессе работы. Люминофор располагают после относительно полупроводникового чипа на траектории луча.

5 Голубой и/или ультрафиолетовый свет, испускаемый полупроводниковым чипом, частично или полностью поглощается люминофором и преобразуется в излучение с большей длиной волны, в частности, в красный (например, D=Eu) или оранжевый (например, D=Ce) свет. Возможно, что присутствует, по меньшей мере, один дополнительный второй люминофор, который имеет испускание, отличное от первого люминофора, и особенно подходит для продуцирования зеленого и/или желтого света, в частности, также люминофоры, имеющие такую же структуру, что и первый люминофор. Кроме того, светоиспускающий диод предпочтительно испускает смешанное излучение, включающее голубой свет от полупроводникового чипа и преобразованное излучение от люминофора, и также зеленый и/или желтый свет от 10 дополнительного люминофора. Используемое первичное излучение также может представлять собой УФ-излучение, а не голубой свет.

Наряду с первым люминофором и необязательно вторым люминофором, также возможно, что на траектории луча от источника излучения присутствуют дополнительные несветящиеся частицы, например, рассеивающие свет частицы и 20 рассеивающие свет тела.

В последующих комментариях, описана композиция нового люминофора по изобретению, имеющая эмпирическую формулу $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$. Она соответствует номинальной композиции образцов согласно взвешиваемой композиции. Однако, соотношение Si:Al, фактически имеющее место, также может отличаться от 2: 2, что может быть выражено параметром d. Возможное значение d находится, например, между 0 и 0,1, включая граничные значения. Различить Si и Al с помощью рентгеновских методов невозможно. Также может статься, что готовый люминофор содержит другие, дополнительные элементы, которые вводятся, например, с примесями или флюсами в исходной смеси или во время синтеза, в частности, (но не исключительно) бор и/или 30 углерод и/или кислород и/или галогены, например, фтор или хлор. Вследствие возможного выпаривания отдельных компонентов, также может иметь место статистическое недозаполнение отдельно взятых положений. Такое влияние тоже может быть обнаружено с трудом, если вообще это возможно, с помощью рентгеновского анализа.

35 Таким образом, во всех вариантах осуществления, эмпирическая формула $\text{Sr}_{1-e}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})_{1-g}(\text{Si},\text{C})_{2+d}(\text{N},\text{O},\text{F},\text{Cl},\text{C})_6:\text{Eu}$ -типа соответствует возможному описанию фактически присутствующего люминофора.

По соображениям наглядности, в дальнейшем в данном документе, однако, все варианты осуществления будут относиться просто к « $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ »; и в этом случае, заданная конкретная эмпирическая формула соответствует взвешенной 40 композиции.

В дальнейшем в данном документе приводят подробное разъяснение в отношении описываемого здесь люминофора с помощью вариантов осуществления со ссылкой на 45 чертежи. Идентичные номера позиций указывают на идентичные элементы на отдельно взятых фигурах. Однако, чертежи сделаны не в масштабе; наоборот, отдельно взятые элементы могут быть показаны чрезвычайно большим размером для лучшего понимания.

Фигуры показывают следующее:

фигура 1 показывает взаимосвязь между x и FWHM (полная ширина на полувысоте максимума);

5 фигуры 2-34 показывают схематические диаграммы свойств люминофоров или смесей люминофоров, описываемых в данном документе, при возбуждении голубым светом и данные рентгеноструктурного анализа люминофоров или смесей люминофоров, описываемых в данном документе, в сравнении с известным уровнем техники;

фигуры 35a-36b показывают спектры испускания и спектры отражения люминофоров, описываемых здесь;

10 фигура 37 показывает полупроводниковый компонент, который служит в качестве источника света (LED) белого света;

фигура 38 показывает осветительное устройство, содержащее люминофоры согласно настоящему изобретению;

15 фигуры 39a и 39b показывают исходные массы m в граммах (г) для различных реагентов для получения обычно применяемых и обладающих признаками изобретения люминофоров;

20 фигуры 40a-44b и 45a-45d показывают световой поток и мощность излучения и композицию люминофоров различных светоиспускающих диодов (LEDs) согласно сравнительным примерам и включающим признаки изобретения примерам по настоящему изобретению и их соответствующие спектры испускания и данные, полученные из спектров для полного преобразования первичного излучения в красное вторичное излучение;

25 фигуры 46a-46e и 47a-47i показывают различные варианты осуществления осветительных устройств по изобретению, которые подходят для применений в осуществлении уличного освещения, и их оптические свойства;

фигуры 48a-48j показывают варианты осуществления осветительных устройств по изобретению для применений в осуществлении подсветки и их оптические свойства;

30 фигуры 49a-49g и 50a-50e показывают экспериментальные данные для различных сравнительных и включающих признаки изобретения примеров осветительных устройств для применений в осуществлении импульсного освещения (вспышки);

фигуры 51a-51h, и 52a-52h и 53a-53d показывают экспериментальные данные для осветительных устройств согласно различным сравнительным и включающим признаки изобретения примерам для применений в осуществлении универсального освещения теплым белым светом с высоким показателем цветопередачи (CRI);

35 фигуры 54-57 показывают световой выход и композицию люминофоров для различных LEDs в применениях с использованием LARP согласно сравнительным примерам и включающим признаки изобретения по настоящему изобретению и их соответствующие спектры испускания;

40 фигуры 58a-58c показывают влияние различных концентраций легирующей добавки Eu на доминирующую длину волны, относительную интенсивность фотолюминесценции и относительную интенсивность фотолюминесценции, оцениваемую глазом;

фигуры 59a-59g показывают композицию люминофоров по изобретению, которые были подвергнуты солегированию посредством Cu, Zn, La и Li, и их спектры и рентгеновские дифрактограммы;

45 фигуры 60a-60b показывают номинальную композицию и спектры люминофоров по изобретению, которые были подвергнуты солегированию углеродом;

фигуры 61a-61d показывают номинальную композицию и спектры люминофоров по изобретению, которые были подвергнуты легированию различными активаторами,

включая европий, церий, литий и марганец;

фигуры 62а-62е показывают различные свойства люминофоров по изобретению и их рентгеновские дифрактограммы, где они были подвергнуты солегированию не только посредством европия, но и посредством лития;

5 фигуры 63-73 показывают различные варианты осуществления осветительных устройств 30, содержащих люминофоры по изобретению, в поперечном разрезе.

Один вариант осуществления люминофора, описываемый в данном документе, может быть получен следующим образом:

10 Реагенты, используемые для синтеза люминофора с общей эмпирической формулой $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$, представляют собой бинарные нитриды составляющих элементов, то есть, Ca_3N_2 , Sr_3N_2 , AlN и Si_3N_4 . Поскольку они представляют собой высоко чувствительные к окислению и чувствительные к гидролизу вещества, то для

15 манипулирования с ними применяют так называемый перчаточный бокс, где можно работать в атмосфере N_2 с содержанием $\text{O}_2 < 1$ ppm (миллионных долей) и $\text{H}_2\text{O} < 1$ ppm. Кроме того, легирование посредством Eu^{2+} осуществляется с использованием Eu_2O_3 . Реагенты взвешивают так, чтобы выполнялось фактически следующее атомное соотношение, в упрощающем представлении:

20 $\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Si}:\text{Al}:\text{Eu} = (1+a):(1-a):2:2:y$, где у соответствует степени легирования, то есть, доле узлов кристаллической решетки, занимаемых двухвалентными металлами, которые замещены посредством Eu. К тому же, добавляют различные флюсы; см. вышеприведенное разъяснение. Массу смеси реагентов увеличивают пропорционально, например, до общей исходной массы 50-100 г с сохранением атомных соотношений, описываемых выше. Также можно использовать другие общие исходные массы.

25 Смесь реагентов вводят в смесительный сосуд из PET вместе с шарами из ZrO_2 и смешивают на роликовом столе в перчаточном боксе в течение 6 часов. После этого, шары удаляют из смеси, и порошок перемещают в закрытый молибденовый тигель. Этот тигель помещают во внешний вольфрамовый тигель, полукруглую открытую вольфрамовую трубку, и переносят в трубчатую печь. В ходе непрерывной работы 30 трубной печи через нее пропускают среду, образующую газ с содержанием N_2 92,5% и содержанием H_2 7,5%, с расходом 3 л/мин. В трубной печи, смесь нагревают при скорости 250 К/час до 1650°C, выдерживают при этой температуре в течение 4 часов и затем охлаждают при скорости 250 К/час до 50°C. Образованный прокаленный осадок 35 вынимают после охлаждения печи, измельчают с помощью дробильной мельницы и просеивают через сито, имеющее размер ячейки 31 мкм. Ситовая фракция < 31 мкм составляет используемый люминофор.

После просеивания через сито может необязательно следовать дополнительное прокаливание, закалка и/или операция промывки и/или операция нанесения покрытия.

40 Иллюстративные исходные массы m в граммах (г) и получающиеся в результате цветные координаты CIE x , CIE y цветового локуса, также называемые координатами цветности, с учетом спектра испускания конкретного люминофора, на стандартном цветовом графике цветового пространства CIE, при возбуждении голубым светом на 45 длине волны 460 нм и при полном поглощении голубого света, представлены в табличной форме на фигурах 39а-39b. Исходные массы с $x \leq 0,8$ относятся здесь к обычно применяемым люминофорам, тогда как исходные массы с $x > 0,8$ (соответствующие $a > 0,6$) указывают на люминофоры по изобретению.

Фигура 1 показывает взаимосвязь между x и FWHM. Фигура 1 показывает зависимость

полной ширины на полувысоте максимума (FWHM) спектра испускания от содержания Sr для вариантов осуществления нового люминофора $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ по изобретению (незакрашенные символы) в сравнении с известными люминофорами, состоящими из системы $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ (закрашенные символы). Содержание Sr соответствует параметру a для $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ или параметру x в случае $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$, где $a=2x-1$. Параметр a показан на фигуре как альфа.

Для люминофора согласно известному уровню техники, отмечают очень небольшое изменение FWHM при повышении x (пунктирная линия). Новый люминофор по изобретению, в противоположность тому, при содержании Sr, соответствующем параметру $a > 0,6$, который будет соответствовать с точки зрения формальной логики параметру $x > 0,8$ в случае известного люминофора, демонстрирует весьма значительное изменение полной ширины на полувысоте максимума при повышении параметра a . Кроме того, значение полной ширины на полувысоте максимума нового люминофора значительно меньше, чем в случае люминофора согласно известному уровню техники. Следовательно, параметр a может быть легко выбран между 0,6 и 1,0, или между 0,8 и 1,0; граничные значения предпочтительно исключаются. Очень хорошие свойства демонстрируют особенно те люминофоры, которые имеют значение a между 0,64 и 0,96, или между 0,82 и 0,98, включая граничные значения. Особое предпочтение отдают значению a в диапазоне от 0,68 до 0,92, или от 0,84 до 0,96, включая граничные значения. В случае применения составляющих, отличных от Sr, Ca, значение a также может быть намного ниже.

Фигура 2 показывает соотношение между величиной λ_{dom} (доминирующей длиной волны) и величиной FWHM для различных люминофоров.

То, что показано здесь, представляет собой зависимость полной ширины на полувысоте максимума FWHM спектра испускания от содержания Sr для вариантов осуществления нового люминофора $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ по изобретению (незакрашенные символы) в сравнении с известными люминофорами, состоящими из системы $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ (закрашенные символы). Содержание Sr соответствует параметру a для $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ или параметру x для $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$, где $a=2x-1$. Кроме того, точно определяют, доминирующую длину волны λ_{dom} спектра испускания люминофора, и содержание Eu.

Неожиданно, люминофор $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ по изобретению с $a=0,8$ (который будет соответствовать параметру $x=0,9$), со сравнимой доминирующей длиной волны λ_{dom} , показывает намного меньшую полную ширину на полувысоте максимума FWHM в сравнении с обычно применяемыми люминофорами $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ -типа. Намного меньшая полная ширина полувысоты максимума FWHM практически не зависит от содержания Eu в используемом образце.

Фигура 3 дает сравнение спектральных данных. Люминофоры нового типа показывают небольшую полную ширину полувысоты максимума FWHM на спектре испускания в сравнении с известным прежде люминофором (в пределах диапазона 79-81 в сравнении с 86-88 для известного уровня техники) и очень высокую световую эффективность излучения LER (110-111% в сравнении с 100-101% для известного уровня техники) в сочетании с одновременно высокой внутренней квантовой эффективностью QI и внешней квантовой эффективностью QE (приблизительно 113% в сравнении со 100%-110% для известного уровня техники); смотрите таблицу на фигуре 3. Кроме того, относительная яркость V является заданной величиной (приблизительно 125-126% по

сравнению с приблизительно 100-111% для известного уровня техники). Для вычисления внешней квантовой эффективности QE, применяют среднее вторичное излучение в пределах диапазона от 450 нм до 470 нм; измерение выполняют на таблетках из спрессованного порошка при длине волны возбуждения 460 нм. Также задают

5 компоненты цветового локуса координаты x и y.

Фигура 4 предоставляет сравнения эффективности LED различных систем. Показаны значения относительной эффективности преобразования для различных светоиспускающих диодов теплого белого свечения, для краткости, LEDs. В каждом случае, используют смесь двух люминофоров, которые испускают зеленый и красный свет, с люминофором G, испускающим зеленый свет, который остается прежним (такие люминофоры, в частности, гранаты, легированные посредством Се, известны сами по себе), и с люминофором R, испускающим красный свет, который является варьируемым. На оси абсцисс для четырех различных люминофоров устанавливают тип люминофора R, испускающего красный свет. Ось ординат дает относительную эффективность E.

15 Люминофоры подвергают возбуждению с помощью полупроводникового чипа, испускающего голубой свет и имеющего доминирующую длину волны 446 нм.

Все смеси люминофоров корректируют таким образом, чтобы получить, на стандартном цветовом графике CIE, цветовой locus, близкий к планковскому, с коррелированной цветовой температурой CCT, равной приблизительно 2700 K.

20 Измеренный показатель цветопередачи CRI для всех LEDs равен 80 ± 1 . Все использованные красные люминофоры R показывают сравнимую доминирующую длину волны приблизительно 600,5 нм ± 1 нм.

Дополнительные особенности смесей люминофоров, показанных на фигуре 4, могут быть обнаружены в таблице на фигуре 5. Кроме того, устанавливают относительную

25 эффективность E (отн. эффект.), концентрацию люминофора с (конц. люминофора) и соотношение V зеленого люминофора G и красного люминофора R (соотношение зеленый/красный).

Фигура 6 показывает сравнение эффективности преобразования и показателя цветопередачи для различных LEDs, генерирующих теплый белый свет. В каждом случае, используют смесь двух люминофоров, где зеленый люминофор G сохраняют неизменным, а красный люминофор R варьируют, аналогично таблице на фигуре 5. Все смеси люминофоров корректируют таким образом, что достигается цветовой locus, близкий к планковскому, и имеющий коррелированную цветовую температуру CCT, равную приблизительно 2700 K. Относительная эффективность преобразования E (ордината с левой стороны), относительная величина которой проиллюстрирована прямоугольниками на фигуре 6, для LED, генерирующего теплый белый свет, где новый люминофор имеет в общей сложности 90% Sr в узле щелочноземельного металла (показано справа), показывает намного более высокую эффективность (приблизительно на 6% по сравнению с 258-нитридом) и одновременно улучшенный показатель

40 цветопередачи CRI (ордината с правой стороны, показатель цветопередачи показан символами в форме черных ромбов) в сравнении с LEDs, имеющими известный прежде красный люминофор только с 80% Sr (1113-кальцинового типа) или с еще меньшим содержанием Sr (258-нитридосиликатного типа) в узле щелочноземельного металла.

Дополнительные данные, относящиеся к измерениям LED, представленным на фигуре

45 6, могут быть обнаружены в таблице на фигуре 7, аналогично таблице на фигуре 5. Здесь тоже заметно выше эффективность E (отн. эффект.) для LED, генерирующего теплый белый свет с коррелированной цветовой температурой CCT приблизительно 2700 K, содержащего новый красный люминофор с общим содержанием Sr 90% в узле

щелочноземельного металла (вместе с зеленым гранатовым люминофором), и также достигается повышенный показатель цветопередачи CRI.

Красные люминофоры, состоящие из систем на основе новых материалов, подвергают испытанию на гидролиз для того, чтобы оценить стабильность при старении люминофора с учетом влажности воздуха; см. фигуру 8. В частности, красные люминофоры, состоящие из системы на основе материала $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3\text{:Eu}$, и один вариант осуществления нового люминофора на основе $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6\text{:Eu}$ по изобретению подвергают испытанию на гидролиз, для того, чтобы оценить стабильность при старении с учетом влажности воздуха. Для этой цели, порошки люминофоров хранят при 130°C и при 100%-ной относительной влажности воздуха в течение 40 часов. Относительное поглощение А люминофоров в голубой области спектра (450-470 нм), в качестве ординаты, измеряют как до этой обработки, так и после нее. Мерой стабильности люминофора в отношении гидролиза, то есть, разложения люминофора в присутствии воды, считают снижение способности поглощения в голубой области спектра. При увеличении содержания Sr, согласно фигуре 8, для люминофоров, состоящих из известной системы на основе $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3\text{:Eu}$, отмечают значительное повышение чувствительности к гидролизу (заштрихованные ромбы). Неожиданно, однако, новый люминофор $(\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6\text{:Eu})$ с $a=0,8$ (соответствующий с точки зрения формальной логики 90% Sr при обозначении параметра как $x=0,9$) является более стабильным в отношении гидролиза (полые ромбы), чем известный прежде люминофор $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3\text{:Eu}$, имеющий содержание Sr 80% ($x=0,8$).

На фигуре 9, показаны данные изучения стабильности по отношению к влаге для нового люминофора.

Для улучшения стабильности нового люминофора по изобретению в отношении гидролиза, образцы люминофора покрывают слоем инертного материала (SiO_2) после синтеза. Необработанные и впоследствии покрытые слоем образцы подвергают испытанию на гидролиз, для того, чтобы оценить стабильность при старении люминофора с учетом влажности воздуха. Для этой цели, порошки люминофоров хранят при 130°C и 100%-ной относительной влажности воздуха в течение 48-56 часов. Квантовую эффективность и поглощение люминофоров в голубой области спектра (450-470 нм) измеряют как до этой обработки, так и после нее. Мерой стабильности люминофора в отношении гидролиза (разложения люминофора в присутствии воды) считают изменение относительной эффективности преобразования (рассчитываемой исходя из квантовой эффективности и поглощения в спектральном диапазоне 450-470 нм) до испытания на расщепление и после него. Покрытие отчетливо улучшает стабильность.

Фигуры 10a и 10b показывают полученные с помощью SEM изображения для различных люминофоров.

Эти фигуры показывают полученные с помощью SEM изображения непокрытого слоем люминофора до процесса расщепления и после него с различными увеличениями. То, что показано, представляет собой варианты осуществления нового люминофора, имеющего композицию $\text{Sr}(\text{Sr}_{0,8}\text{Ca}_{0,2})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6\text{:1,2\%Eu}$. На полученных с помощью SEM изображениях образца после испытания на расщепление хорошо видно образование трещин на отдельных зернах кристаллов люминофора.

Фигуры 11a и 11b показывают полученные с помощью SEM изображения для различных люминофоров.

Эти фигуры показывают полученные с помощью SEM изображения покрытого слоем

люминофора до процесса расщепления и после него с различными увеличениями. То, что показано, представляет собой варианты осуществления нового люминофора, имеющего композицию $\text{Sr}(\text{Sr}_{0,8}\text{Ca}_{0,2})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:1,2\%\text{Eu}$. На полученных с помощью SEM изображениях образца после испытания на расщепление не обнаружено образование трещин на зернах кристаллов люминофора.

Фигура 12 показывает характеристики температурного тушения для двух красных люминофоров в сравнении друг с другом. Оба люминофора имеют сравнимый цвет свечения, с доминирующей длиной волны приблизительно 600 нм. Неожиданно, новый люминофор $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ по изобретению с $a=0,8$ (закрашенные квадраты), несмотря на более высокое содержание Eu (0,8%), имеет меньшее снижение интенсивности испускания I (ордината) при повышении температуры по сравнению с эталонным люминофором, состоящим из известной системы на основе $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$; где содержание Eu составляет 0,6% (полые ромбы).

Фигура 13 показывает относительную внешнюю квантовую эффективность QE для известного прежде люминофора, состоящего из 1113-кальциновой системы. Данные взяты из патента EP 2135920. То, что в нем сообщается об этих люминофорах, состоящих из системы на основе $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$ (называемой в дальнейшем в данном документе кальцином), состоит в том, что эффективность преобразования затормаживается при повышении содержания активатора ($> 0,8\% \text{Eu}$).

Подобный характер поведения также известен для SCASN. Описанный люминофор, состоящий из системы на основе $(\text{Sr},\text{Ca})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ с содержанием Sr 80%, показывает сильную зависимость относительной интенсивности испускания сигнала люминесценции от содержания активатора. Такой характер поведения описан, например, в публикации Н. Watanabe et al., J. Electrochem. Soc., 2008, 155 (3), F31-F36. Характер поведения отражен на фигуре 14. В отличие от чистого кальцина (см. также фигуру 13), в случае SCASN интенсивность фотолюминесценции фактически спадает при содержании Eu, начиная от значения приблизительно 0,8% Eu или более, и достигает величины, составляющей только 60% максимального значения.

Похожий характер поведения также описан в патенте US 8274215. В случае содержания Eu, составляющего, по меньшей мере, 1% ($x=0,01$), сигнал люминесценции уменьшается или практически затормаживается (содержание Sr: 80%). Фигура 15 показывает фигуру, полученную из него (фигура 15B в нем). Авторы изобретения по патенту US 8274215 отмечают в этой связи то, что при повышении содержания Eu (вплоть до значения $x=0,01$), интенсивность фотолюминесценции увеличивается, затем она остается той же самой или снижается.

Фигура 16 показывает, в противоположность тому, относительную интенсивность испускания I в функциональной зависимости от легирования посредством Eu, взятого в качестве активатора, который заменяет долю щелочноземельного металла, в случае нового люминофора. Содержание Eu приведено здесь в %. Неожиданно, новый люминофор (приведен на абсциссе) показывает характер поведения, отчетливо отличающийся от известного уровня техники. При повышении содержания Eu, интенсивность испускания I повышается заметно даже в случае содержания Eu, значительно превышающего 1%, и, по сути, примерно линейным способом. Такое свойство предоставляет различные технические преимущества для применения. Они включают сравнительно низкое требуемое количество люминофора и возможность получения цветового локуса с относительно большим x, под которым понимают первый компонент (координату) цветового пространства CIE, и также большую доминирующую

длину волны лямбда-дом (λ_{dom}). При повышении содержания активатора Eu (показан как параметр y в %), сигнал люминесценции сдвигается к большим значениям длин волн приблизительно линейным способом. Это обеспечивает, например, повышение показателя цветопередачи CRI для LED теплого белого свечения; см. также другие соответствующие примеры LED в настоящей заявке.

Фигура 17 показывает влияние степени легирования посредством Eu на длину волны излучения, обозначенную лямбда-дом (в нм). При повышении содержания активатора y в случае нового люминофора, сигнал люминесценции сдвигается к значениям больших длин волн приблизительно линейно. Это обеспечивает, например, повышение показателя цветопередачи CRI для LED теплого белого свечения; см. также другие соответствующие примеры LED в настоящей заявке.

Для определения структуры нового люминофора по изобретению, под оптическим микроскопом выбирают кристаллы нового люминофора и подготавливают для изучения методом дифрактометрии. Измерение проводят на приборе Bruker D8 Venture, имеющем вращающийся анод и детектор CCD. Сводную информацию по результатам (важные критерии соответствия и расположенные ниже уточненные параметры) можно найти в таблице на фигуре 21. Собранные дифрактограммы очень тщательно изучают в отношении несовпадения проявляемых сигналов для различных кристаллографических пространственных групп. Основная различимая картина представляет собой структуру, полученную от AlN (структурный тип вюрцита), которая может быть описана в пространственной группе $P2_1$.

Обработку набора данных и их уточнение проводят с помощью пакета программного обеспечения JANA2006 (Petricek, V., Dusek, M. & Palatinus, L. (2006). Jana2006. The crystallographic computing system. Институт Физики, Прага, Чешская Республика.).

Уточнение происходит очень эффективно с использованием следующих ограничений: поскольку Si и Al невозможно различить рентгеновскими методами, все положения Si и Al уточняют с учетом совокупного заполнения Si:Al=1:1, оцененного при взвешивании, и одного коэффициента теплового смещения для Si и Al.

Кроме того, все атомы азота, взятые вместе, и все атомы щелочноземельного металла, взятые вместе, описаны все с использованием одного коэффициента теплового смещения. Все дополнительные параметры (например, параметры атомного положения) уточнены по усмотрению.

В дальнейшем в данном документе подробно рассмотрены результаты этих исследований монокристалла.

Фигура 18 показывает кристаллографическую взаимосвязь между различными светоиспускающими нитридами и AlN.

Целый ряд известных нитридов, используемых в качестве люминофоров, может быть получен из AlN со структурой вюрцита. В силу такой фундаментальной структурной зависимости, дифрактограммы (в особенности рентгеновские порошковые дифрактограммы) этих соединений также часто оказываются похожими на первый взгляд. Однако, различия обнаруживаются в отчетливо выраженных особенностях. Структуры могут отличаться значительно, как показано на фигуре 18 на примере отклонения элементарных ячеек для различных соединений.

Фигуры 20a-20c показывают, для новой структуры $Sr(Sr_aCa_{1-a})Si_2Al_2N_6$ (легирование маловажно для этого фундаментального рассмотрения), почему определенно необходимо описывать ее в пространственной группе $P2_1$ и невозможно описывать в любой из двух других пространственных групп, приведенных выше.

Согласно фигуре 20, для нового люминофора $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6$ изучены данные по дифракции на монокристаллах в обратном пространстве. Фигура 20а дает отображение нового люминофора в обратном пространстве, наблюдаемом в направлении $[h0l]$.

Отчетливо видна псевдогексагональная базовая структура. Фигура 20b дает отображение нового люминофора в обратном пространстве, наблюдаемом в направлении $[0kl]$. Круговые отражения представляют собой примеры отражений, которые не могут существовать в пространственной группе $\text{Pna}21$. Их возникновение исключает возможность описания в этой пространственной группе ($\text{Pna}21$) ввиду несовпадения проявляемых сигналов для различных кристаллографических пространственных групп. Новый люминофор, таким образом, не может иметь такую же структуру, что и, например, MgSiN_2 , или MnSiN_2 .

Наконец, фигура 20с показывает отображение нового люминофора в обратном пространстве, наблюдаемом в направлении $[h1l]$. Круговые отражения являются примерами отражений, которые не могут существовать в пространственной группе $\text{Cmc}21$. Отчетливо проявленное их возникновение исключает возможность описания в пространственной группе $\text{Cmc}21$. Новый люминофор, таким образом, не может иметь такую же структуру, что и, например, $(\text{Ca},\text{Sr})\text{AlSiN}_3$, LiSi_2N_3 , NaSi_2N_3 .

Фигура 19 показывает общий обзор некоторых структурных данных, известных из литературы для нитридов с похожей композицией (пространственная группа $\text{Cmc}21$, структурный тип NaSiO_3).

Результат обработки данных по дифрактометрии монокристалла новой структуры $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6$ показан подробно на фигуре 21. Предоставлены параметры кристаллической решетки, элементарная ячейка, источник излучения, используемый для анализа, отражения, измеренное поперечное сечение обратного пространства и дополнительные данные.

Фигура 22 предоставляет межатомные расстояния в новой структуре $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6$. При непосредственном сравнении с нитридами подобной композиции, например, SrAlSiN_3 (ICSD 419410), CaAlSiN_3 (ICSD 161796) или $(\text{Sr},\text{Ca})\text{AlSiN}_3$ (ICSD 163206) (см. также таблицу на фигуре 19 для получения дополнительных примеров), следует отметить, что имеет место несколько большее и несколько меньшее окружающее пространство вокруг атомов щелочноземельных металлов Sr и Ca . В SrAlSiN_3 , CaAlSiN_3 и $(\text{Sr},\text{Ca})\text{AlSiN}_3$, для атомов щелочноземельных металлов, имеет место только пентакоординированное положение со средним расстоянием Sr-N 267 пм. В новой структуре $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6$ по изобретению, Sr1 образует гексакоординированное окружающее пространство со средним расстоянием Sr1-N 272 пм; Sr2/Ca2 образует пентакоординацию со средним расстоянием Sr2/Ca2-N 264 пм.

Фигура 23 предоставляет сравнение кристаллографических данных и параметров положения (согласно данным по кристаллографии одиночного кристалла) для нового соединения $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6$ с соответствующими данными для известного прежде соединения $\text{SrAlSiN}_3:\text{Eu}$ (справа). Существует явное различие между кристаллическими системами и пространственными группами.

Фигура 24 иллюстрирует структуру нового типа люминофора $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6$. Фигура 24а показывает вид слоев $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6$. Слои сформированы из AlN . По сравнению с AlN , отдельно взятые тетраэдры отсутствуют и являются замененными

ионом щелочноземельного металла. Тетраэдры являются заметно деформированными по сравнению с AlN . Однако, все длины и углы связей аналогичны соответствующим параметрам других нитридосиликатов. Фигура 20b показывает люминофор $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6$ по изобретению в направлении $[010]$. Отчетливо видна трехмерная

5 сетка тетраэдров $(\text{Si}/\text{Al})\text{N}_4$. Рассмотрение в плоскости а-с показывает слои, которые связаны в направлении b (не показано) с образованием сетки. Между ними являются внедренными, послойно в каждом случае, положение чистого Sr (показано белыми кружками) и положение, имеющее смешанное заполнение атомами Sr/Ca (показано черными кружками). Фигура 24c показывает, для сравнения, известную из литературы 10 структуру $(\text{Sr}_{0,846}\text{Ca}_{0,211})\text{AlSiN}_3$ (ICSD 163203) в направлении $[010]$. Здесь, все положения Sr/Ca (черные символы) имеют смешанные заполнения. Положения с чистым Sr отсутствуют.

Такое упорядочение с распределением в положение, имеющее смешанное заполнение атомами Sr/Ca, и в положение, полностью заполненное одним Sr, в новом люминофоре 15 $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ по изобретению является преимущественным, например, по сравнению со структурой SCASN (см. также фигуру 24c), где для атомов активатора (легирование) доступно только положение, имеющее смешанное заполнение, что приводит к расширению спектра испускания, где это, непременно, основано на 20 взаимодействии между активатором и окружающей кристаллической решеткой основного вещества, и к более сильно выраженным свойствам тушения. Структура $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ по изобретению, в отличие от этого, предусматривает активатор, предпочтительно здесь Eu, упорядоченное положение Sr, без разупорядоченности и без сопутствующих недостатков. Улучшенные свойства люминесценции могут быть 25 приемлемо разъяснены с помощью этой структуры. Атом Eu, согласно этой концепции модели, заполняет преимущественно только плоскость с чистым Sr, а смешанную плоскость - в меньшей степени.

Основываясь на фигуре 24b, также можно представить люминофор, имеющий более низкую симметрию в соответствии с пространственными группами 1-3 согласно 30 Международным Таблицам по кристаллографии A, то есть, пространственными группами $P1$, $P1$, $P2$, в том отношении, что, например, смешанный слой расщепляется на плоскости, имеющие различное заполнение (отчасти) посредством чистого Sr наряду со смешанным заполнением.

На фигуре 25 и фигуре 26 представлено кристаллографическое оценивание. Фигура 35 25 показывает уточнение по Ритвельду с использованием рентгеновской порошковой дифрактограммы образца TF162bG/12, варианта осуществления нового люминофора по изобретению, имеющего взвешенную композицию $\text{Sr}(\text{Sr}_{0,8}\text{Ca}_{0,2})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:6\text{Eu}$.

Дифрактограмма может быть очень хорошо описана с помощью структурной модели, обнаруживаемой методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов для Sr 40 $(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6$. (Rпрофиль. 7%, Rбрэгг. 6%).

Фигура 26 показывает увеличенный участок уточнения по Ритвельду рентгеновской порошковой дифрактограммы образца TF162bG/12. Отражение, отмеченное стрелкой, представляет собой пример отражения $\text{Sr}(\text{Sr}_{0,8}\text{Ca}_{0,2})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:6\text{Eu}$, которое может 45 возникать в пространственной группе $P2_1$ и в других пространственных группах с более низкой симметрией, таких как пространственная группа $P1$. Возникновение такого отражения определенно исключает возможность описания нового люминофора в пространственных группах с более высокой симметрией $\text{Cmc}21$ и $\text{Pna}21$ других

относящихся к AlN нитридосиликатных люминофоров.

Фигура 27/28 и фигура 29/30 и фигура 31/32 и фигура 33/34 показывают, в качестве примера, дополнительные уточнения по Ритвельду рентгеновской порошковой дифрактограммы других вариантов осуществления, которые показаны на каждой диаграмме, где каждая из них приведена с характеристическим участком.

Фигуры 35a и b показывают характеристики поглощения и испускания люминофора по изобретению в сравнении с известными люминофорами.

Фигура 35a показывает спектры испускания, а фигура 35b показывает спектры отражения для варианта осуществления нового люминофора $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ с $a=0,8$ и $0,8\%$ Eu в сравнении с известными люминофорами, состоящими из системы $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$, со сравнимой доминирующей длиной волны λ_{dom} ($\lambda_{\text{dom}} \approx 600$ нм).

Длина волны λ отложена в зависимости от интенсивности I и коэффициента отражения R . Спектры испускания показывают излучение нового люминофора $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ с $a=0,8$ в неожиданно узком спектральном диапазоне. Вместе с тем, новый люминофор $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ с $a=0,8$ демонстрирует сильное поглощение; см. фигуру 35b. Поглощение, как обнаружено, соответствует приблизительно $1-R$.

Фигуры 36a и b показывают характеристики поглощения и испускания для дополнительного люминофора по изобретению в сравнении с известными люминофорами.

Фигура 36a показывает спектры испускания, а фигура 36b показывает спектры отражения для варианта осуществления нового люминофора $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ с $a=0,8$ и $1,2\%$ Eu в сравнении с известными люминофорами, состоящими из системы $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$, со сравнимой доминирующей длиной волны λ_{dom} ($\lambda_{\text{dom}} \approx 602-603$ нм).

Длина волны λ отложена в зависимости от интенсивности I и коэффициента отражения R . Спектры испускания показывают излучение нового люминофора $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ с $a=0,8$ в неожиданно узком спектральном диапазоне. Вместе с тем, новый люминофор $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ с $a=0,8$ демонстрирует сильное поглощение; см. фигуру 36b. Поглощение, как обнаружено, соответствует приблизительно $1-R$.

Новый люминофор, описываемый здесь, предоставляет следующие преимущества, в особенности:

- меньшую полную ширину на полувысоте максимума испускания, сопутствующую более высокой световой эффективности излучения при той же самой доминирующей длине волны,

- возможность достижения более высоких концентраций активатора Eu на уровне $> 0,8\%$ с одновременно высокой квантовой эффективностью и эффективностью преобразования, сопутствующими меньшему количеству люминофора, потребляемому в применениях LED, и облегченной переработке,

- улучшенную стабильность при старении по отношению к влаге по сравнению с обычно применяемым люминофором $(\text{Sr},\text{Ca})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$, имеющим низкое содержание Sr, и

- улучшение термической стабильности.

Фигура 37 показывает полупроводниковый компонент, который служит в качестве источника света (LED) для генерации белого света.

Для применения в LED, генерирующем белый свет, вместе с чипом GaInN, например,

используют конструкцию, сходную с конструкцией, описанной в патенте US 5998925. Структура такого источника света для генерации белого света показана в явном виде на фигуре 37. Источник света, который является источником излучения для генерации первичного излучения, представляет собой полупроводниковый компонент, который может испускать первичное излучение в диапазоне длин волн ультрафиолетовой (УФ) и/или голубой области спектра. Например, используемый источник излучения может представлять собой полупроводниковый компонент (чип 1) InGaN-типа с пиковой длиной волны излучения 460 нм, имеющий первое и второе электрическое соединение 2, 3, встроенный в непрозрачный базовый корпус 8 в зоне канавки 9. Одно из соединений 3 соединяют с чипом 1 посредством проволочного вывода 14. Канавка имеет стенку 17, которая служит в качестве отражателя для голубого первичного излучения от чипа 1. Канавку 9 заполняют заливочной массой 5, содержащей, в качестве основных составляющих, заливочный компаунд и пигменты люминофора 6 (менее 50% по массе). Дополнительно небольшие доли приходятся на, например, метиловый эфир и аэросил, в том числе. Пигменты люминофора представляют собой смесь различных смесей люминофоров, описанных здесь, которые также содержат люминофоры по изобретению, например, пигменты LuAG:Ce и пигменты нового люминофора.

Как правило, в случае LED-чипа, который испускает УФ-излучение в качестве источника излучения, можно использовать смесь люминофоров, состоящую, по меньшей мере, из трех различных люминофоров (люминофор голубого свечения, например, $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ или $(\text{Ba},\text{Sr},\text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$, вместе с люминофором зеленого/желтого свечения, например, одним из гранатовых люминофоров, описанных здесь, и люминофором оранжевого/красного свечения, например, люминофором по изобретению), и, в случае LED-чипа голубого свечения в качестве источника излучения, можно использовать смесь люминофоров, состоящую, по меньшей мере, из двух различных люминофоров (люминофора зеленого/желтого свечения, например, одного из гранатовых люминофоров, описанных здесь, и люминофора оранжевого/красного свечения, например, люминофора по изобретению).

Фигура 38 показывает поперечное сечение прибора-подсветки 20 в качестве осветительного прибора. Он состоит из обычного кронштейна 21, на который прикреплен кубовидный внешний корпус 22. Верхняя его сторона снабжена обычной крышкой 23. Кубовидный корпус имеет канавки, в которые помещены отдельные полупроводниковые компоненты 24. Они представляют собой испускающие УФ-свет диоды и/или светоиспускающие диоды, которые излучают голубой свет в качестве первичного излучения с пиковой длиной волны испускания 380 нм. Преобразование в белый свет осуществляют посредством преобразующих длину волны слоев, находящихся непосредственно внутри литевой смолы отдельно взятых LEDs, аналогично способу, описанному на фигуре 37, или посредством слоев 25, нанесенных на все поверхности, доступные для УФ-излучения (они представляют собой, в частности, керамические поверхности или пластины). Они включают внутренние поверхности боковых стенок корпуса, крышку и участок основания. Преобразующие длину волны слои 25 содержат, в случае испускающих УФ-свет LEDs, три люминофора, которые испускают в красно-оранжевой, желто-зеленой и голубой областях спектра при применении люминофоров по изобретению. В том случае, когда LEDs как источники излучения испускают голубой свет в качестве первичного излучения, как уже описано выше, то также могут присутствовать в смесях люминофоров только два различных люминофора, которые испускают в зелено-желтой или оранжево-красной областях спектра.

В ряде дополнительных вариантов осуществления по настоящему изобретению,

обеспечивают обычно применяемые излучающие InGaN-LEDs голубого свечения с применяемой обычно силиконовой заливочной массой с различными количествами различных люминофоров по изобретению или применяемых обычно люминофоров в качестве сравнительных примеров, заделанных в нее. В этом случае, люминофоры по изобретению при этом должны быть использованы частично вместе с другими люминофорами для преобразования цвета голубого первичного света с переходом в красный или желтый или желто-оранжевый диапазон длин волн. Эти люминофоры также могут быть использованы, в том числе, для полного преобразования первичного света от источника первичного излучения с переходом в красный или желтый или желто-оранжевый диапазон длин волн.

Альтернативно, используемым источником первичного излучения, вместо LED, такого как InGaN-LED, также может быть органическое светоиспускающее устройство (OLED), содержащее стопку слоев, представляющих собой органические полупроводниковые слои, размещенные между анодом и катодом. В этом случае, по меньшей мере, один из электродов должен быть прозрачным для излучения, генерируемого OLED, и в этом случае люминофоры по изобретению могут быть помещены на траектории пучка излучения до прозрачного электрода.

Варианты осуществления полного преобразования с получением красного цвета:

Таблица на фигуре 40a показывает доминирующую длину волны LED голубого свечения, ($\lambda_{\text{dom}}(\text{голубой LED})$), химические формулы использованных обладающих признаками изобретения и обычно применяемых люминофоров, и их концентрации в заливочной массе (процентное содержание по массе в расчете на всю заливочную массу), цветовые координаты x и y вторичного излучения, преобразованного в цветовом пространстве CIE, и получающиеся в результате световой поток $\Phi_{\text{v(залив.)}}$ и мощность излучения $\Phi_{\text{e(залив.)}}$ для LEDs, залитых заливочным компаундом, в каждом случае относительно значения $\Phi_{\text{e(без залив.)}}$ для LEDs, не залитых заливочным компаундом (цифровые данные относительно сравнительного примера в каждом случае). Все дополнительные таблицы подобно тому включают этот параметр и, в некоторых случаях, дополнительные параметры, например, соотношения компонентов в смеси в случае смешения двух различных люминофоров в заливочной массе некоторого LED.

На основании этой таблицы на фигуре 40a можно однозначно предположить, что при очень похожем цветовом локусе в красно-оранжевой спектральной области (цветовые координаты цветового пространства CIE x и y), люминофор по изобретению в соответствии с обладающим признаками изобретения образцом примера 1 по сравнению с обычно применяемым люминофором в соответствии с образцом сравнительного примера 1 имеет более сильный световой поток и также более сильную мощность излучения. Это также можно предположить на основании соответствующих спектров испускания на фигуре 40b, на которой ясно видно, что обладающий признаками изобретения образец примера 1 имеет более высокую интенсивность света по сравнению с LED сравнительного примера 1.

В таблице на фигуре 41a, вновь, световой поток и мощность излучения LED голубого свечения, имеющего обычно применяемый люминофор CaAlSiN_3 (образец сравнительного примера 2, люминофор, сделанный согласно заявке на патент EP 1696016 A1), сравнивают с LED, имеющим один вариант осуществления люминофора по изобретению, внедренного в его силиконовую заливочную массу (обладающий признаками изобретения образец примера 2). Ввиду хорошей стабильности люминофоров по изобретению, они также могут быть использованы с более высокой

долей легирующих добавок, взятых в качестве активаторов (в настоящем случае 5%), по сравнению с люминофорами на основе CaAlSiN_3 , где соответствующий цветовой локус может быть достигнут только при очень низком содержании легирующей добавки Eu (в настоящем случае 0,4%). На основании таблицы на фигуре 41a можно вновь предположить, что при сопоставимых цветовых локусах двух LEDs в красном цветовом пространстве, LED, имеющий люминофор по изобретению, имеет более сильный световой поток и более высокую мощность излучения. Подобно тому, это же можно предположить на основании спектра испускания на фигуре 41b, где сравнивают спектры испускания для образца сравнительного примера 2 и для обладающего признаками изобретения образца примера 2.

Вторые люминофоры, описанные в заявке на патент EP 1696016 A1, представляют собой, главным образом, люминофоры, включающие элементы M, A, D, E, и X, где M означает один или более элементов, выбранных из группы, состоящей из: Mn, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, и Yb, A означает один или более элементов, выбранных из группы, состоящей из элементов двухвалентных металлов, отличных от M, D означает один или более элементов, выбранных из группы, состоящей из элементов четырехвалентных металлов, E означает один или более элементов, выбранных из группы, состоящей из элементов трехвалентных металлов, X означает один или более элементов, выбранных из группы, состоящей из: O, N, и F, и, где люминофоры имеют такую же кристаллическую структуру, что и CaAlSiN_3 .

Кроме того, используемые вторые люминофоры также могут представлять собой люминофоры с общей формулой $(\text{M}_{1-x}\text{Eu})_x(\text{Al},\text{Q})(\text{Si},\text{Y})\text{N}_3$, где M=Ca, Sr, как таковой или в их комбинации, или в комбинации с другими двухвалентными и/или одновалентными элементами, например, Li, Q=трехвалентный катион, отличный от Al^{3+} , Y=другие четырехвалентные катионы, отличные от Si^{4+} , N^{3-} может быть частично заменен посредством O^{2-} , F^- , Cl^- , Br^- , C^{4-} .

В таблице на фигуре 42a, сравнивают образец сравнительного примера 3 и обладающий признаками изобретения образец примера 3. В обладающем признаками изобретения образце примера 3 опять, в качестве первого люминофора используют применяемый обычно люминофор $\text{CaAlSi}(\text{N},\text{O})_3\text{:Eu}$ на основе CaAlSiN_3 (0,4%), с дополнительным внедрением в заливочную массу дополнительного варианта осуществления люминофора по изобретению в качестве второго люминофора. В настоящем случае, люминофор на основе CaAlSiN_3 может поглощать коротковолновые компоненты вторичного излучения, преобразованного люминофором по изобретению, и преобразовывать его в красный свет с более длинными длинами волн по сравнению с исходным светом. Такой подход имеет преимущество в том, что, в отличие от фильтров конкретных длин волн, излучение не просто поглощается, но также опять испускается вследствие преобразования в люминофоре, что приводит к усилению мощности излучения LED. На основании таблицы опять можно предположить, что, при сходном цветовом локусе в цветовом пространстве CIE, как световой поток, так и мощность излучения для обладающего признаками изобретения образца примера 3 значительно увеличиваются по сравнению с образцом сравнительного примера 3. Такой же вывод можно сделать на основании спектра испускания на фигуре 42b.

Аналогично обладающему признаками изобретения образцу примера 3 в обладающем признаками изобретения образце примера 4, который сравнивают с образцом сравнительного примера 4 в таблице на фигуре 43a, точно также используют обычно

применяемый люминофор CaAlSiN_3 , который поглощает коротковолновые компоненты света, преобразованные люминофором по изобретению, и испускает их вновь в виде красного света с большей длиной волны. Эта таблица также, и соответствующий спектр испускания на фигуре 43b, показывают, что при заданных похожих цветовых локусах, LED, содержащий люминофор по изобретению, имеет больший световой поток и более высокую мощность излучения по сравнению с LED, содержащим обычно применяемые люминофоры.

Два обладающих признаками изобретения образца примеров 5 и 6 сравнивают в таблице на фигуре 44a с образцом сравнительного примера 5. Во всех LEDs, голубое первичное излучение преобразуется в оранжевое вторичное излучение, при исключительном использовании обычно применяемых люминофоров в образце сравнительного примера 5 и различных вариантов осуществления люминофоров по изобретению с активированным церием иттрий-алюминий-гранатовым люминофором в каждом из обладающих признаками изобретения образцов примеров 5 и 6. На основании этой таблицы, равно как и на основании соответствующего спектра испускания на фигуре 44b, аналогично можно предположить, что LEDs, имеющие комбинацию люминофоров, включающую люминофоры по изобретению, имеют больший световой поток и более высокую мощность излучения, чем LEDs, содержащие обычно применяемые люминофоры.

В дальнейшем в данном документе, будут описаны дополнительные осветительные устройства по изобретению, где в заливочной массе для источника излучения, который испускает первичное излучение, например, LED голубого света, присутствуют различные количества люминофоров по изобретению, имеющих высокие концентрации европия в качестве легирующей добавки. Осветительные устройства такого типа также могут быть использованы, например, для полного преобразования первичного излучения от источника излучения во вторичное излучение, например, в красном или желтом или желто-оранжевом диапазоне длин волн. Более конкретно, осветительные устройства по изобретению, в частности, варианты осуществления по настоящему изобретению, могут иметь, в качестве источника излучения, который испускает первичный свет, LED голубого света, имеющий доминирующую длину волны 300-500 нм, предпочтительно 400-500 нм, более предпочтительно 420-470 нм, и люминофор по изобретению, имеющий общую формулу $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{M}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{D}$, где M выбирают из группы, состоящей из Ca, Ba, Zn, Mg, предпочтительно Ca, и D представляет собой предпочтительно Eu, и, где концентрации европия могут составлять ≥ 6 мол.%, более предпочтительно ≥ 8 мол.%. Излучение, испускаемое этими источниками излучения, могут иметь полную ширину на полувысоте максимума FWHM, составляющую ≤ 90 нм, предпочтительно ≤ 85 нм, и доминирующую длину волны, составляющую ≥ 607 нм, предпочтительно ≥ 609 нм.

Таблица на фигуре 45a показывает различные варианты осуществления осветительных устройств по изобретению, где в заливочную массу обычно применяемого InGaN-LED голубого света со стандартной силиконовой заливочной массой внедрены различные концентрации люминофоров по изобретению. Несмотря на высокие концентрации европия, фигура 45b показывает, что значения полной ширины на полувысоте максимума для испускаемого излучения увеличиваются в меньшей степени при увеличении концентраций европия в случае люминофоров по изобретению, имеющих общую формулу $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{M}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$, чем в случае обычно применяемых люминофоров с формулами $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$ и $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$. Фигура 45c аналогичным образом показывает, что в случае люминофоров по изобретению, имеющих увеличивающееся содержание

европия, неожиданно, квантовая эффективность снижается менее значительно по сравнению с обычно применяемыми люминофорами. Фигура 45d показывает спектры испускания для трех обладающих признаками изобретения образцов примеров 1-3, где ясно видно, что наряду с очень небольшой долей первичного излучения, полное излучение, испускаемое осветительным устройством, может быть отнесено к преобразованному вторичному излучению, имеющему малую полную ширину на полувысоте максимума FWHM. Эти свойства люминофоров по изобретению позволяют обеспечить осветительные устройства, которые испускают глубокий красный свет, в целях осуществления полного преобразования первичного излучения.

Люминофоры по изобретению могут быть использованы с целым рядом различных гранатовых люминофоров в качестве вторых люминофоров. Они, в частности, могут иметь такую общую структурную формулу:



где X=галогенид, N или двухвалентный элемент, D=трех- или четырехвалентный элемент, и RE=редкоземельные металлы в качестве активатора, в частности, церий с необязательной со-легирующей добавкой, например, лантаноидами, например, Pr, Sm, Nd.

Гранаты, кроме того, также могут иметь следующую общую формулу:



где RE=редкоземельные металлы в качестве активатора, в частности, церий с необязательной со-легирующей добавкой, например, лантаноидами, например, Pr, Sm, Nd.

Варианты осуществления применений в уличном освещении:

В дополнительном варианте осуществления настоящего изобретения, можно обеспечить осветительные устройства по изобретению, которые, в частности, могут быть также использованы для применений в общем освещении, например, в уличном освещении, с показателем цветопередачи $\text{CRI} \geq 70$ и высокими цветовыми температурами ($\sim 5000 \text{ K}$).

В частности, эти осветительные устройства могут иметь, в качестве источника излучения, LED голубого света, имеющий доминирующую длину волны 300-500 нм, предпочтительно 400-500 нм, более предпочтительно 420-470 нм, где, по меньшей мере, один люминофор по изобретению, имеющий общую формулу $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{M}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{D}$, где M выбирают из группы, состоящей из Ca, Ba, Zn, Mg, с D=Eu, присутствует на траектории луча источника излучения в качестве первого люминофора, и, по меньшей мере, один гранатовый люминофор желтого/зеленого свечения с общей формулой $(\text{Y}, \text{Lu}, \text{Gd})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ присутствует в качестве второго люминофора.

Первый люминофор, используемый здесь, может представлять собой люминофор по изобретению, имеющий общую формулу $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{M}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{D}$, где M выбирают из группы, состоящей из Ca, Ba, Zn, Mg, предпочтительно Ca, и D предпочтительно представляет собой Eu, с $a \geq 0,8$, предпочтительно $a \geq 0,82$, более предпочтительно $a \geq 0,85$, и содержанием европия 0,1-5 мол.%, предпочтительно 0,1-3 мол.%, более предпочтительно 0,1-2 мол.%. Люминофор по изобретению имеет пиковую длину волны испускания приблизительно 600-640 нм, предпочтительно 605-625 нм, и полную ширину на полувысоте максимума FWHM $< 85 \text{ нм}$, предпочтительно $< 80 \text{ нм}$, более предпочтительно $< 78 \text{ нм}$. Такой люминофор по изобретению вместе с гранатовым люминофором в качестве второго люминофора может давать осветительное устройство с возможным широким диапазоном коррелированной цветовой температуры CCT в

пределах диапазона, по меньшей мере, 6500-4000 К, предпочтительно 6500-3000 К, где показатель цветопередачи CRI равен, по меньшей мере, 70.

В этом случае, гранатовый люминофор в качестве второго люминофора, в частности, может иметь общую формулу $\text{Lu}(\text{Al},\text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ или $(\text{Y},\text{Lu})_3(\text{Al},\text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$, и в этом

случае максимальная способность к возбуждению возникает предпочтительно в диапазоне 440-455 нм, более предпочтительно в диапазоне 454-450 нм. Испускающий желто-зеленый свет гранатовый люминофор выбирают таким образом, чтобы он имел высокую эффективность преобразования и высокую термическую стабильность.

Предпочтительный люминофор желтого/зеленого свечения представляет собой $(\text{Y},\text{Lu})_3(\text{Al},\text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$, имеющий содержание церия 0,5-5 мол.%, предпочтительно 1-3 мол.%, и содержание Y 0-50 мол.%, предпочтительно 0-30 мол.%, что дает в результате люминофор общей формулы $(\text{Lu}_{1-x}\text{Y}_x)_3(\text{Al},\text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ с $x=0-0,5$, предпочтительно $x=0-0,3$. Также возможны другие варианты гранатового люминофора, имеющие подобные спектральные характеристики, в особенности, варианты с $(\text{Y},\text{Lu})_3(\text{Al},\text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$, где, по меньшей мере, некоторые из атомов Al заменены на Ga.

В дополнительном варианте осуществления, используют гранатовый люминофор со следующей общей формулой $\text{Y}_3(\text{Al},\text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$, имеющий максимальную способность к возбуждению в диапазоне 440-455 нм, предпочтительно 445-450 нм. Предпочтительный люминофор желтого/зеленого свечения выбирают таким образом, чтобы он имел высокую эффективность преобразования и высокую термическую стабильность. Предпочтительный люминофор желтого/зеленого свечения представляет собой люминофор с общей формулой $\text{Y}_3(\text{Al},\text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$, имеющий содержание церия 1,5-5 мол.%, предпочтительно 2-5 мол.%, и содержание галлия 0-50 мол.%, предпочтительно 0-30 мол.%. В рамках этой системы, однако, также возможны другие комбинации элементов, которые дают в результате подобные спектральные свойства.

В дальнейшем в данном документе, оптические свойства двух образцов сравнительных примеров 1 и 2, где гранатовый люминофор объединен с обычно применяемым люминофором 2-5-8 в стандартной силиконовой заливочной массе обычно применяемого InGaN-LED, имеющего доминирующую длину волны 444,5 или 444,6 нм при 350 мА, подлежат сравнению с тремя вариантами осуществления настоящего изобретения.

Площадь каждого из LED-чипов составляет 1 мм^2 .

На фигуре 46a даны композиции различных люминофоров и соответственные концентрации люминофоров в стандартной заливочной массе и относительные доли двух люминофоров.

На основании таблицы на фигуре 46b можно предположить, что, при условии сходных цветовых координат, LEDs из обладающих признаками изобретения образцов примеров 1-4, содержащие люминофоры по изобретению, при токе драйвера 350 мА, имеют более высокую или аналогичную эффективность преобразования, выраженную как соотношение светового потока Φ_v для LED, имеющего заливочную массу, заполненную смесями люминофоров, и мощности излучения Φ_e для LED, имеющего чистую заливочную массу без люминофоров, $\Phi_{v(\text{заполн.залив.})}/\Phi_{e(\text{чистая залив.})}$, по сравнению с LEDs, содержащими смесь обычно применяемых люминофоров, но показатель CRI является выше. Коррекцию точек цвета проводят с использованием теоретической модели для образца сравнительного примера 2 и экстраполированием значения эффективности LED для образца сравнительного примера до точек цвета обладающих признаками изобретения образцов других примеров. Значения эффективности

преобразования в каждом случае устанавливаются как значения относительной эффективности преобразования по отношению к обладающему признаками изобретения образцу примера 1.

Фигура 46с показывает аналогичные данные измерений, что и фигура 46b, но при токе драйвера 1000 мА. На этой фигуре также, обладающие признаками изобретения образцы опять имеют более высокий показатель цветопередачи CRI.

Подытоживая, можно установить, что ни один из образцов сравнительных примеров 1 и 2 не позволяет получить необходимый показатель цветопередачи CRI 70 при 3000 К для применений в уличном освещении. По этой причине, образцы сравнительных примеров 1 и 2 могут быть использованы либо только в осветительных устройствах, имеющих коррелированную цветовую температуру CCT в диапазоне 6500-4000 К, а не в пределах диапазона 6500-3000 К, либо в том случае, когда должен быть использован дополнительный, третий люминофор для улучшения цветовой температуры, но это усложняет процесс изготовления осветительных устройств. Таким образом, осветительные устройства по изобретению, ввиду того, что люминофор по изобретению, может иметь достаточный уровень показателя цветопередачи CRI > 70 в пределах широкого диапазона цветовой температуры 6500-3000 К для применений в уличном освещении. В отличие от смесей обычно применяемых люминофоров, для достижения широкого диапазона цветовой температуры никакой дополнительный, третий люминофор не требуется.

Фигуры 46d и 46е показывают нормализованные спектры LED для обладающих признаками изобретения образцов примеров 1 и 2 и для соответствующих образцов сравнительных примеров 1 и 2 при токе драйвера 350 мА (фигура 46d) и нормализованные спектры LED для обладающих признаками изобретения образцов примеров 3 и 4 и для образцов сравнительных примеров 1 и 2 при токе драйвера 350 мА (фигура 46е).

В дополнительных вариантах настоящего изобретения, эффективность осветительных устройств, например, для уличного освещения, может быть улучшена добавлением дополнительного, третьего люминофора к смесям люминофоров. В частности, осветительное устройство в этом варианте осуществления настоящего изобретения может иметь источник излучения, включающий LED голубого свечения с доминирующей длиной волны в диапазоне 440-455 нм, и также люминофор красного свечения по изобретению, имеющий пиковую длину волны в диапазоне 605-620 нм, предпочтительно 605-616 нм, и полную ширину на полувысоте максимума FWHM ≤ 80 нм, предпочтительно ≤ 78 нм, в качестве первого люминофора, люминофор зеленого/желтого свечения, имеющий пиковую длину волны в диапазоне 540-565 нм, предпочтительно 546-556 нм, и полную ширину на полувысоте максимума FWHM ≥ 100 нм, предпочтительно ≥ 105 нм, в качестве второго люминофора, и люминофор желтого/оранжевого свечения, имеющий пиковую длину волны в диапазоне 580-590 нм, предпочтительно 582-588 нм, и полную ширину на полувысоте максимума FWHM ≤ 80 нм, предпочтительно ≤ 78 нм, в качестве третьего люминофора.

Используемый первый люминофор конкретно может представлять собой люминофор красного свечения с общей формулой $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{M}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{D}$, где М выбирают из группы, состоящей из Ca, Ba, Zn, Mg, предпочтительно Ca, имеющий пиковую длину волны испускания в диапазоне 605-620 нм, предпочтительно 605-616 нм, и полную ширину на полувысоте максимума FWHM, значение которой меньше или равно 80 нм, предпочтительно меньше или равно 78 нм. В частности, здесь допускается, что значение $a \geq 0,8$, предпочтительно $a \geq 0,84$, и содержание европия находится в диапазоне 0,1-5

мол.%, предпочтительно в диапазоне 0,1-3 мол.%, более предпочтительно в диапазоне 0,1-2 мол.% Эти люминофоры красного свечения демонстрируют высокую термическую стабильность и высокую эффективность преобразования в рабочих условиях, характерных для уличного освещения.

5 В частности, люминофор зеленого/желтого свечения в качестве второго люминофора может представлять собой гранатовый люминофор с общей формулой $(Y, Lu, Gd, Tb)_3 (Al, Ga)_5 O_{12} : Ce$, который соответствует длинам волн испускания LED голубого света и двух других люминофоров. В частности, люминофор может представлять собой
10 гранатовый люминофор зеленого свечения с общей формулой $(Y, Lu)_3 (Al, Ga)_5 O_{12} : Ce$, в особенности, люминофор желтого/зеленого свечения с общей формулой $(Y, Lu)_3 (Al, Ga)_5 O_{12} : Ce$, имеющий содержание церия 1-5 мол.%, предпочтительно 2-4 мол.%, и содержание иттрия 0-50 мол.%, предпочтительно 0-30 мол.%, более предпочтительно 0-20 мол.%, и содержание галлия 0-50 мол.%, предпочтительно 0-30 мол.%, более
15 предпочтительно 0-15 мол.%, и стало быть конечным идет гранатовый люминофор со следующей общей формулой: $(Lu_{1-x} Y_x)_3 (Al_{1-y} Ga_y)_5 O_{12} : Ce$ с $x = 0-0,5$, предпочтительно $x = 0-0,3$, более предпочтительно $x = 0-0,15$ и $y = 0-0,5$, предпочтительно $y = 0-0,2$, более предпочтительно $y = 0-0,15$. В рамках общей формулы $(Y, Lu, Gd, Tb)_3 (Al, Ga)_5 O_{12} : RE$, где
20 RE =редкоземельный металл, например, Ce , точно также возможны другие комбинации элементов.

Третий используемый люминофор, главным образом, может представлять собой люминофор с общей формулой $(Ca, Sr, Ba)_2 (Si, Al)_5 (N, O)_8 : Eu$, который, вместе с источником
25 первичного света, например, LED голубого света, и люминофором зеленого/желтого свечения и люминофором красного свечения по изобретению, позволяет получить показатель цветопередачи $CRI \geq 65$, предпочтительно ≥ 70 , в широком диапазоне коррелированной цветовой температуры CCT (по меньшей мере, в диапазоне 6500-4000 К, более предпочтительно в диапазоне 6500-3000 К). Для получения описанных выше
30 спектральных свойств для люминофора желтого/красного или желтого/оранжевого свечения в качестве третьего люминофора, он имеет содержание европия 0,1-5 мол.%, предпочтительно 0,1-3 мол.%, более предпочтительно 0,1-2% моль, и содержание бария 50-100 мол.%, предпочтительно 70-100 мол.%, более предпочтительно 80-100 мол.%, и содержание кальция 0-20 мол.%, предпочтительно 0-10 мол.%, где долю стронция выбирают таким образом, чтобы щелочноземельные металлы барий, стронций и кальций
35 вместе с легирующей добавкой европием составляли в сумме 100%.

Далее следует описание одного варианта осуществления осветительного устройства по изобретению, имеющего три различных люминофора с первого по третий, относительно образца сравнительного примера. Образец сравнительного примера 1
представляет собой осветительное устройство, имеющее LED-чип голубого света
40 (доминирующая длина волны 445 нм), с площадью чипа 1 мм^2 , в котором 14% по массе смеси люминофоров, состоящей из двух различных люминофоров, присутствует в стандартной силиконовой заливочной массе LED, где соотношение зеленого люминофора к красному люминофору составляет 4,7:1.

Люминофор зеленого свечения здесь представляет собой люминофор с формулой
45 $(Lu_{0,85} Y_{0,15})_3 Al_5 O_{12} : Ce$ (3 мол.%), и люминофор красного свечения представляет собой люминофор с формулой $(Sr_{0,5} Ba_{0,5})_2 Si_5 N_8 : Eu$ (1 мол.%), где LED приводится в действие при токе драйвера 350 мА. В обладающем признаками изобретения образце примера 1, присутствующем в стандартном силиконовом заливочном материале LED голубого

света, имеющего доминирующую длину волны 445 нм при токе драйвера 350 мА, находится 14% по массе смеси люминофоров, содержащей следующие три люминофора с первого по третий: $\text{Sr}(\text{Sr}_{0,86}\text{Ca}_{0,14})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ (0,8 мол.%) в качестве первого люминофора, $(\text{Lu}_{0,85}\text{Y}_{0,15})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (3 мол.%) в качестве второго люминофора и $\text{Sr}_{0,1}\text{Ba}_{0,9})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ (1 мол.%) в качестве третьего люминофора, где соотношение первый люминофор:второй люминофор:третий люминофор составляет 0,67:5,3:0,33. Площадь LED-чипа опять составляет 1 мм².

Фигура 47а показывает, в табличной форме, перечень цветовых координат цветового пространства CIE и показателей цветопередачи CRI и значений эффективности преобразования в виде соотношения светового потока Φ_v для LED, имеющего заливочный материал, заполненный смесями люминофоров, и мощности излучения Φ_e для LED, имеющего чистую заливочную массу без люминофоров, $\Phi_{(v(\text{заполн.залив.})/\Phi_e)$ (чистая залив.), и значений световой эффективности для образца сравнительного примера 1 и обладающего признаками изобретения образца примера 1 по настоящему изобретению при токе драйвера 350 мА и доминирующей длине волны 444,6 нм. Хорошо видно, что как световая эффективность, так и эффективность преобразования в обладающем признаками изобретения образце являются выше, чем в образце сравнительного примера.

Фигура 47b показывает дополнительные результаты для обладающего признаками изобретения образца примера 1 и для образца сравнительного примера 1 при токе драйвера 350 мА при различных температурах, равных 25°C и 85°C. Здесь также видно, что световая эффективность выше в случае обладающего признаками изобретения образца примера 1, чем для образца сравнительного примера 1.

Фигура 47с показывает спектры испускания для образца сравнительного примера 1 и для обладающего признаками изобретения образца примера 1 при 25°C при цветовой температуре 4000 К и при токе драйвера 350 мА. Два образца имеют приблизительно сопоставимые спектры испускания.

Фигура 47d показывает спектральную эффективность (LER, лм/Вт_{opt}) обладающего признаками изобретения образца примера 1 по сравнению с образцом сравнительного примера 1 в функциональной зависимости от доминирующей длины волны LED-чипа при цветовой температуре 4000 К на основе симуляций построения траектории луча. Ясно видно, что в случае смеси люминофоров по изобретению, состоящей из трех люминофоров, спектральная эффективность является больше, чем для образца сравнительного примера. Данные, представленные на фигурах 47е-47i, которые следуют далее, также основаны на симуляциях построения траектории луча, с выбором цветовых локусов на планковском локусе (локусе излучения абсолютно черного тела) с коррелированной цветовой температурой CCT, заданной для этих симуляций.

Фигура 47е показывает, что диапазон значений показателя цветопередачи CRI для смеси люминофоров по изобретению, содержащей три люминофора, может быть скорректирован в очень широком диапазоне значений от 53 до 76 при коррелированной цветовой температуре CCT в диапазоне 3000-6500 К (см. площади, заштрихованные серым). Доминирующая длина волны LED-чипа имеет значение 448 нм, и штрихпунктирные и пунктирные точечные линии на этой фигуре показывают значения CRI для двух образцов сравнительных примеров. Обладающий признаками изобретения образец примера 1 содержит смесь трех различных люминофоров со следующей композицией: $(\text{Lu}_{0,85}\text{Y}_{0,15})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (3 мол.%), $(\text{Sr}_{0,1}\text{Ba}_{0,9})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ (1 мол.%) и Sr

($\text{Sr}_{0,86}\text{Ca}_{0,14}\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6\text{:Eu}$ (0,8 мол.%), тогда как образец сравнительного примера 1 содержит два следующих люминофора: ($\text{Lu}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Ce}$ (4,5 мол.%) и ($\text{Ca}_{0,025}\text{Sr}_{0,475}\text{Ba}_{0,5}\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}$ (2,5 мол.%), и образец сравнительного примера 2 содержит следующие люминофоры: ($\text{Lu}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Ce}$ (3 мол.%) и ($\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}$ (1 мол.%).

Фигуры 47f-47i показывают световую эффективность LER для этого обладающего признаками изобретения образца примера 1 и образцов сравнительных примеров 1 и 2 в виде функции зависимости от доли красного люминофора по изобретению для обладающего признаками изобретения образца примера 1 при различных CCTs (фигура 47f: 3000 К по Планку; фигура 47g: 4000 К по Планку; фигура 47h: 5000 К по Планку и фигура 47i: 6500 К по Планку). Для образцов сравнительных примеров 1 и 2, которые содержат только два люминофора, световая эффективность LER и доля красного люминофора уже заданы посредством желательной точки цвета/ССТ. Таким образом, значения на оси x относятся только к обладающему признаками изобретения образцу примера 1, и значения, показанные там, дают долю красного люминофора относительно оранжевого люминофора в смеси люминофоров по изобретению, содержащей три люминофора. Смесь красного и зеленого люминофоров затем смешивают с зелено-желтым люминофором, для того, чтобы получить желательный цветовой локус (LER при CRI 70, отмеченная стрелкой для вариантов осуществления). На основании этих фигур, кроме того, можно предположить, что при CRI 70, смесь люминофоров по изобретению имеет LER, более высокую, чем в случае обычно применяемых смесей люминофоров. В частности, в случае высоких коррелированных цветовых температур ССТ, доля красного люминофора в смеси может быть постепенно снижена и, соответственно, доля испускающего оранжевый свет люминофора увеличена, поскольку высокая доля испускающего красный свет люминофора особенно требуется при низкой ССТ. Ноль или лишь небольшие доли излучения глубокого красного света в спектре LED, как правило, оказывают положительное влияние на эффективность LED.

Варианты осуществления применений в осуществлении подсветки:

Дополнительный вариант осуществления настоящего изобретения относится к смесям люминофоров для применений в осуществлении подсветки. Для применений в осуществлении подсветки, широкое цветовое пространство должно быть получено с помощью узкополосных люминофоров красного и зеленого свечения, где смесь люминофоров определяет оптические свойства LED, такие как яркость, эффективность и устойчивость.

Для цветового пространства sRGB/Rec709, осветительные устройства, которые могут быть использованы в качестве устройств подсветки для LCDs (жидкокристаллических дисплеев), например, главным образом, представляют собой осветительные устройства, имеющие, в качестве источника первичного излучения, LED голубого света, имеющий доминирующую длину волны испускания 430-470 нм, предпочтительно 440-460 нм, более предпочтительно 445-455 нм, и также содержащие гранатовый люминофор зеленого/желтого свечения с общей формулой $(\text{Lu}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}\text{:Ce}$, и также люминофор красного свечения, в частности обладающий признаками изобретения люминофор с общей формулой $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{M}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6\text{:D}$, где M выбирают из группы, состоящей из Ca, Ba, Zn, Mg, предпочтительно Ca, и D предпочтительно представляет собой Eu. Необязательно также могут присутствовать в смеси люминофоров дополнительные преобразователи или люминофоры или непреобразующие длину волны материалы, такие как рассеивающие свет тела.

Гранатовый люминофор, в частности, может иметь общую композицию $(Lu, Y)_3(Al, Ga)_5O_{12}:Ce$ и также может иметь форму иттрий-алюминий-галлиевого граната, имеющего содержание галлия, соответствующее условию $20 \text{ мол.}\% \leq x \leq 60 \text{ мол.}\%$, более $30 \text{ мол.}\% \leq x \leq 45 \text{ мол.}\%$, что дает в результате общую формулу: $Y_3(Al_{1-x}Ga_x)_5O_{12}:Ce$, где $0,2 \leq x \leq 0,6$, более предпочтительно $0,3 \leq x \leq 0,5$, более предпочтительно $0,3 \leq x \leq 0,45$. Кроме того, гранатовый люминофор также может принимать форму лютеций-алюминий-галлиевого граната, имеющего следующую общую формулу: $Lu_3(Al_{1-x}Ga_x)_5O_{12}:Ce$, где $0 \leq x \leq 0,6$, более предпочтительно $0 \leq x \leq 0,4$, более предпочтительно $0 \leq x \leq 0,25$, и содержание церия $0,5\text{-}5 \text{ мол.}\%$, предпочтительно $0,5\text{-}3 \text{ мол.}\%$, более предпочтительно $0,5\text{-}2,5 \text{ мол.}\%$, в каждом случае в расчете на редкоземельные металлы.

Люминофор красного свечения по изобретению может иметь содержание активатора $\geq 2 \text{ мол.}\%$, предпочтительно содержание активатора $\geq 3 \text{ мол.}\%$, более предпочтительно содержание активатора $\geq 4 \text{ мол.}\%$, где двухвалентные металлы, которые предпочтительно представляют собой стронций и кальций, имеют содержание кальция $\leq 15 \text{ мол.}\%$, предпочтительно $\leq 10 \text{ мол.}\%$, более предпочтительно $\leq 8 \text{ мол.}\%$, что дает в результате следующую общую формулу: $Sr(Sr_aCa_{1-a})Si_2Al_2N_6:Eu$, где $a \geq 0,7$, предпочтительно $a \geq 0,8$, более предпочтительно $a \geq 0,84$.

Оба вышеупомянутых гранатовых люминофора могут быть использованы, причем использование иттрий-алюминий-галлиевого граната вместо лютеций-алюминий-галлиевого граната приносит преимущество, заключающееся в том, что иттриевый гранат имеет низкую удельную плотность, в связи с чем требуется меньше люминофора для смесей люминофоров, и, вместе с тем, приходится использовать меньшее количество в процентах редкоземельных металлов для изготовления люминофоров, и поэтому они могут быть получены с меньшими затратами.

Для применений в осуществлении подсветки, имеющих повышенные требования к цветовому пространству (например, Adobe RGB, NTSC или DCI-P3), необходимы смеси люминофоров, включающие люминофоры зеленого-желтого свечения с очень узкой полосой испускания. Предпочтительно, осветительные устройства такого типа имеют, в качестве источника излучения, LED голубого света, имеющий доминирующую длину волны в диапазоне 430-470 нм, предпочтительно 440-460 нм, более предпочтительно 445-455 нм.

Используемые люминофоры зеленого/желтого свечения могут представлять собой нитридоортосиликаты, которые имеют общую композицию $AE_{2-x}RE_xSiO_{4-x}N_x:Eu$, где $AE = Sr, Ca, Ba, Mg$, $RE = \text{редкоземельные металлы, и/или } AE_{2-x}RE_xSi_{1-y}O_{4-x-2y}N_x:Eu$, и AE и RE являются такими, как определено в предыдущем примере, и, которые, в частности, описаны в патентной заявке WO 2011/160944. Подобным образом можно использовать ортосиликаты с общей формулой $AE_2SiO_4:Eu$, где $AE = Ca, Ba, Mg, Sr$. Как нитридоортосиликаты, так и ортосиликаты, имеющие вышеупомянутые эмпирические формулы, предпочтительно включают комбинацию, по меньшей мере, двух щелочноземельных металлов, более предпочтительно комбинацию стронция и бария, имеющую соотношение $0,5 \leq Ba:Sr \leq 2$, более предпочтительно $0,75 \leq Ba:Sr \leq 1,25$.

Нитридоортосиликаты также могут быть описаны общей формулой $AE_{2-x}L_xSiO_{4-x}N_x:RE$, где AE содержит один или более элементов, выбранных из Mg, Ca, Sr, Ba , и RE содержит один или более элементов, выбранных из редкоземельных металлов, предпочтительно, по меньшей мере, Eu , и L содержит один или более элементов, выбранных из

редкоземельных металлов, отличных от RE, где $0 < x \leq 0,1$, предпочтительно $0,003 \leq x \leq 0,02$. Дополнительная общая композиция представляет собой $AE_{2-x}L_xSi_{1-y}O_{4-x-2y}N_x:RE$, где AE содержит один или более элементов, выбранных из Mg, Ca, Sr, Ba, и RE содержит один или более элементов, выбранных из редкоземельных металлов, предпочтительно, по меньшей мере, Eu, и L содержит один или более элементов, выбранных из редкоземельных металлов, отличных от RE, где $0 < x \leq 0,1$, предпочтительно $0,003 \leq x \leq 0,02$, и $0 < y \leq 0,1$, предпочтительно $0,002 \leq y \leq 0,2$.

Также можно использовать бета-SiAlONs желтого/зеленого свечения с общей формулой $Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}:Eu$, где $0 < z \leq 4$. Бета-SiAlONs также могут иметь общую формулу $Si_{6-x}Al_zO_yN_{8-y}:RE_z$, где $0 < x \leq 4$, $0 < y \leq 4$, $0 < z \leq 1$, и RE представляет собой один или более элементов, выбранных из редкоземельных металлов, предпочтительно, по меньшей мере, Eu и/или Yb.

Также можно использовать полупроводниковые наноматериалы желтого - зеленого свечения, называемые "квантовыми точками", содержащие, по меньшей мере, одно соединение, выбранное из: соединения группы II-VI, соединения группы IV-VI или металлических нанокристаллов.

Обладающие признаками изобретения люминофоры красного свечения, главным образом, могут представлять собой люминофоры со следующей общей формулой: $Sr(S_aCa_{1-a})Si_2Al_2N_6:D$, имеющие содержание активатора ≥ 4 мол.%, предпочтительно ≥ 8 мол.%, более предпочтительно ≥ 10 мол.%, более предпочтительно ≥ 15 мол.%, где двухвалентные металлы предпочтительно представляют собой стронций и кальций, где содержание кальция составляет ≤ 15 мол.%, предпочтительно ≤ 10 мол.%, более предпочтительно ≤ 8 мол.%, что дает в результате общую формулу $Sr(S_aCa_{1-a})Si_2Al_2N_6:D$, где $a \geq 0,7$, предпочтительно $a \geq 0,8$, более предпочтительно $a \geq 0,84$.

Далее следует обсуждение некоторых вариантов осуществления осветительных устройств, рассматриваемых здесь в сравнении с обычно применяемыми осветительными устройствами. Люминофоры из обладающих признаками изобретения образцов примеров 1 и 2, представленные на фигурах 48a-48d, используют в осветительных устройствах, включающих в себя LEDs, и обозначены как вариант осуществления LED1 или вариант осуществления LED2 на фигурах, которые приведены ниже. Образцы сравнительных примеров также обозначают соответственно. Фигура 48a показывает, в табличной форме, спектральные данные для образца сравнительного примера 1, где обычно применяемый люминофор с формулой $CaAlSiN_3:Eu$ (0,4% Eu) внедрен в стандартную силиконовую заливочную массу LED голубого свечения. В противоположность тому, в обладающих признаками изобретения образцах примеров 1-3, люминофоры по изобретению, имеющие различные доли европия в качестве активатора, внедряют в заливочную массу. В обладающих признаками изобретения образцах примеров, отмечается меньшая полная ширина на полувысоте максимума FWHM испускаемого излучения относительно образца сравнительного примера 1, и вместе с тем обладающие признаками изобретения образцы примеров 1 и 2 показывают более высокую внешнюю квантовую эффективность, чем образец сравнительного примера. Дополнительные фигуры 48b и 48c показывают спектры испускания для образца сравнительного примера и трех обладающих признаками изобретения образцов примеров 1-3. Эти спектры испускания для обладающих признаками изобретения образцов этих примеров показывают уменьшенную полную ширину на полувысоте максимума при одновременном испускании глубокого красного света.

Фигура 48d показывает диффузное отражение для образца сравнительного примера

и трех обладающих признаками изобретения образцов этих примеров в виде функции зависимости от длины волны. Все обладающие признаками изобретения образцы, содержащие люминофор по изобретению, демонстрирует очень низкое отражение в ультрафиолетовой - зеленой области спектра, что означает высокое поглощение. Вместе с тем, отражение является очень высоким на длинах волн > 650 нм, в силу чего может быть достигнута высокая эффективность преобразования.

Осветительные устройства на основе LED белого свечения выполнены с использованием различных комбинаций вариантов осуществления настоящего изобретения и образцов сравнительных примеров. Здесь выбирают белую точку, имеющую координаты цветового пространства CIE CIE-x=0,285 и CIE-y=0,275. Получающиеся в результате спектры испускания LED анализируют и сравнивают, и определяют охват цветового пространства путем применения стандартного набора кривых поглощения фильтра LCD и обнаружения получающихся в результате отфильтрованных точек цвета для голубого, зеленого и красного каналов. На основании фигуры 48e можно предположить, что в отличие от образца сравнительного примера 1, обладающий признаками изобретения образец примера 1 демонстрирует повышенную эффективность преобразования и повышение световой эффективности LER на 4%, с похожим перекрытием с цветовым пространством sRGB для обоих осветительных устройств. Фигура 48f показывает спектры LED для образца сравнительного примера 1 и обладающего признаками изобретения образца примера 1 из предыдущей таблицы, приведенной на фигуре 48e. Фигура 48g дает сравнение охвата цветового пространства sRGB для образца сравнительного примера 1 и обладающего признаками изобретения образца примера 1.

Фигура 48h дает, в табличной форме, композицию образца сравнительного примера 2 и обладающих признаками изобретения образцов примеров 2 и 3 для устройств подсветки для чрезвычайно большого цветового пространства, например, DCI-P3. Выбирают белую точку с CIE-x=0,275 и CIE-y=0,250. Получающиеся в результате спектры испускания LED опять анализируют и сравнивают аналогично примерам, уже описанным выше на фигуре 48e, но в этот раз для цветового пространства DCI-P3. Перекрытие с этим цветовым пространством сопоставимо или больше в случае обладающих признаками изобретения образцов примеров. Фигуры 48i и 48j показывают спектры испускания LED для обладающих признаками изобретения образцов примеров 2 и 3 в сравнении с образцом сравнительного примера 2 и перекрытие цветового пространства DCI-P3 для этих образцов.

Используемыми вторыми люминофорами также могут быть другие люминофоры, например, выбранные из группы, состоящей из SiONs, SiAlOns, силикатов и квантовых точек.

Варианты осуществления применений в осуществлении импульсного освещения (вспышки):

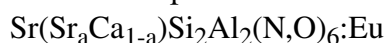
Люминофоры по изобретению, в особенности люминофоры с общей структурной формулой $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2(\text{N},\text{O})_6$, также могут быть использованы для применений в осуществлении импульсного освещения (вспышки) вместе с гранатами, активированными посредством активатора, в частности, вместе с описанными выше активированными церием гранатами. Для этой цели, используемый источник излучения, который испускает первичное излучение, представляет собой LED голубого свечения, например, LED InGaN-типа, имеющий доминирующую длину волны 300-500 нм, предпочтительно 400-500 нм, более предпочтительно 420-470 нм. Особенно подходящий спектр для применения в осуществлении импульсного освещения (вспышки), например, в камерах

мобильных телефонов, имеет интенсивность, с учетом максимума спектра в сине-зеленом цветовом диапазоне (приблизительно 450-500 нм), по меньшей мере, 12,5%.

Интенсивность спектра в диапазоне длин волн > 650 нм может, наряду с тем, быть сравнительно небольшой, поскольку обычные датчики камер имеют высокую чувствительность в этом диапазоне, и эта спектральная область часто отфильтровывается специальными ИК-фильтрами во избежание разрушительного влияния излучения из этого диапазона излучения на датчик и качество изображения.

Для применений в осуществлении импульсного освещения (вспышки), можно здесь использовать осветительные устройства, имеющие только один источник излучения, где LED-чип голубого свечения и/или ультрафиолетового свечения, содержит смесь люминофоров, содержащую, по меньшей мере, один из люминофоров по изобретению, например, вместе с гранатовым люминофором желтого/зеленого свечения, на траектории его луча. LED-устройства для применений в осуществлении импульсного освещения (вспышки) могут, кроме того, по меньшей мере, также иметь два различных LED-модуля, и в этом случае один модуль испускает сравнительно холодный белый свет (коррелированная цветовая температура CCT в диапазоне 4000-6000 K), а дополнительный модуль испускает сравнительно теплый белый свет (коррелированная цветовая температура CCT в диапазоне приблизительно 1500-3000 K). В результате регулируемого подведения тока к двум LED-модулям, возможна еще более хорошая варьированность режима освещения окружающего пространства субъекта на фотографии, например, при искусственном свете или при дневном свете.

Для цветового локуса холодного белого света, используемый первый люминофор может представлять собой обладающий признаками изобретения люминофор оранжевого/красного свечения с общей формулой:



где $a \geq 0,8$, предпочтительно $a \geq 0,82$. Содержание европия находится в диапазоне 0,1-20 мол.%, или в диапазоне 1-10 мол.%, также в диапазоне 0,1-5 мол.%, предпочтительно в диапазоне 0,1-3 мол.%, более предпочтительно в диапазоне 0,1-2 мол.%, в расчете на щелочноземельные металлы.

Максимум испускания люминофоров по изобретению может находиться в диапазоне 600-640 нм, предпочтительно в диапазоне 605-625 нм, и полная ширина спектральной линии на полувысоте максимума (FWHM) должна быть < 85 нм, предпочтительно < 80 нм, более предпочтительно < 78 нм. Интенсивность испускания на длинах волн более 650 нм должна быть очень низкой, поскольку обычные датчики камер имеют высокую чувствительность в этом диапазоне.

Вторые люминофоры, используемые для применения холодного белого света, тогда могут представлять собой описанные выше гранаты с общей формулой:



где RE=редкоземельные металлы, в особенности Ce.

Гранаты представляют собой, в первую очередь, люминофоры голубого/зеленого - желтого свечения с формулами $\text{Lu}_3(\text{Al},\text{Ga})_5(\text{O})_{12}:\text{Ce}$ и $(\text{Lu},\text{Y})_3(\text{Al},\text{Ga})_5(\text{O})_{12}:\text{Ce}$, которые имеют особенно хорошую способность к возбуждению на длине волны в диапазоне 425-455 нм, предпочтительно 430-450 нм. Особое предпочтение отдают люминофору голубого/зеленого свечения, имеющему очень хорошую стабильность и эффективность преобразования при высоких температурах и большую интенсивность испускания, что характерно для применений в осуществлении импульсного освещения (вспышки), который имеет формулу $\text{Lu}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_5(\text{O})_{12}:\text{Ce}$ с содержанием церия 0,5-5 мол.%,

предпочтительно 0,5-2 мол.%, в расчете, в каждом случае, на редкоземельные металлы, и содержанием галлия х, равным 0-0,5, предпочтительно 0,15-0,3. Другие гранаты, имеющие другие комбинации элементов, также возможны, особенно варианты, где некоторые или все атомы лютеция заменены на иттрий в формуле граната $\text{Lu}_3(\text{Al,Ga})_5(\text{O})_{12}:\text{Ce}$.

Эти комбинации первого и второго люминофора, в сравнении с обычно применяемыми комбинациями люминофоров, где вышеописанный гранатовый люминофор был смешан с другим люминофором красного свечения из класса люминофоров 2-5-8 с общей формулой $(\text{Ca,Sr,Ba})_2(\text{Si,Al})_5(\text{N,O})_8:\text{Eu}$, с необязательными солегирующими добавками, например, лантаноидами, такими как Mn, Nd, Dy, Sm, Tm, и щелочными металлами, такими как Li, Na, K, имеют более хорошую стабильность в отношении точки цвета и более высокую эффективность LED при повышенных величинах тока. В дальнейшем в данном документе, люминофоры с общей формулой $(\text{Ca,Sr,Ba})_2(\text{Si,Al})_5(\text{N,O})_8:\text{Eu}$, имеющие необязательные солегирующие добавки, называются "люминофорами 2-5-8". Кроме того, смеси люминофоров по изобретению демонстрируют сниженную интенсивность испускания на длинах волн >650 нм, но интенсивность, на основе максимума спектральной линии в сине-зеленом цветовом диапазоне, составляющая, по меньшей мере, 12,5%, усматривается важным условием для применений в осуществлении импульсного освещения (вспышки).

Для применений в осуществлении вспышки (импульсного освещения) теплого белого света, предпочтительно использовать гранатовый люминофор желтого свечения $(\text{Gd,Lu,Tb,Y})_3(\text{Al,Ga})_5(\text{O})_{12}:\text{RE}$, предпочтительно с формулой $(\text{Gd,Y})_3(\text{Al,Ga})_5(\text{O})_{12}:\text{Ce}$ или $(\text{Tb,Y})_3(\text{Al,Ga})_5(\text{O})_{12}:\text{Ce}$, имеющий максимальное возбуждение в диапазоне 435-470 нм, предпочтительно 440-465 нм. Предпочтительный люминофор желтого свечения имеет очень высокую стабильность и эффективность преобразования при высоких температурах и высокую интенсивность испускания (большие величины тока), что характерно для применений в осуществлении вспышки (импульсного освещения). Особенно предпочтительным люминофором желтого/зеленого свечения является $\text{Y}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_5(\text{O})_{12}:\text{Ce}$ с содержанием церия 1,5-5 мол.%, предпочтительно 2,5-5 мол.%, и с содержанием галлия х, равным 0-0,5, предпочтительно х 0-0,1. Также возможны другие комбинации элементов в рамках системы $(\text{Gd,Lu,Tb,Y})_3(\text{Al,Ga})_5(\text{O})_{12}:\text{Ce}$, имеющей аналогичные спектральные характеристики.

Осветительные устройства на основе LED, подходящие для применений в осуществлении вспышки (импульсного освещения), независимо от того, что осветительные устройства имеют только один LED, например, также имеют, по меньшей мере, два или три LED-чипа голубого свечения в качестве испускающих первичное излучение источников излучения, где на траектории луча от них внедрены люминофоры и смеси люминофоров, уже упомянутые выше. Цветовой круг CIE для преобразованного света осветительного устройства на основе LED предпочтительно находится на линии излучения от черного тела (от излучателя Планка) в диапазоне от 6500 К до 2700 К с отклонением на 3 шага по шкале эллипса Мак-Адама, более предпочтительно в диапазоне от 5000 К до 3000 К.

В случае осветительного устройства на основе LED, имеющего два LED-чипа в качестве источников излучения, в дополнительном варианте осуществления, излучение от первого LED-чипа, после преобразования, имеет цветовой локус CIE в пределах диапазона, ограниченного следующими цветовыми координатами CIE (C_x/C_y): (0,21; 0,247), (0,26; 0,24), (0,24; 0,32), (0,28; 0,31). Второй LED-чип в качестве второго источника

излучения, после преобразования, имеет цветовой локус CIE, который ограничен следующими координатами CIE: (0,45; 0,41), (0,46; 0,39), (0,58; 0,39), и (0,58; 0,42). В таком осветительном устройстве на основе LED, отдельные источники излучения могут работать под воздействием различных токов драйвера, преимущественно со смещением преобразованного испускаемого света в оптическом элементе, таком как обычная линза, что дает общее испускаемое излучение.

В случае осветительного устройства на основе LED, которое подходит для применений в осуществлении вспышки (импульсного освещения) и имеет три LED-чипа в качестве источников излучения, в дополнительном варианте осуществления, первые два LED-чипа имеют цветовые локусы CIE, уже описанные выше, и третий источник излучения, третий LED-модуль, после преобразования, имеет цветовой локус CIE, который ограничен следующими координатами: (0,40; 0,44), (0,39; 0,51), (0,45; 0,52), и (0,47; 0,46). В этом варианте осуществления также, испускаемый преобразованный свет смешивается посредством оптического элемента, такого как линза, расположенного далее на траектории луча.

Частицы люминофора предпочтительно имеют медианный размер частиц d_{50} 5-30 мкм, более предпочтительно 7-17 мкм. Распределение частиц по размеру может быть установлено, например, с помощью лазерной дифракции посредством приближения Фраунгофера, которое известно специалистам в данной области.

Некоторые обладающие признаками изобретения образцы примеров осветительных устройств на основе LED, подходящих для применений в осуществлении вспышки (импульсного освещения) будут подробно разъяснены в дальнейшем в данном документе. В образце сравнительного примера 1, в обладающем признаками изобретения образце примера 1 и в образце сравнительного примера 2 и в обладающем признаками изобретения образце примера 2, в каждом рассматриваемом случае в стандартную силиконовую заливочную массу InGaN-LED-чипа голубого свечения в качестве источника излучения, внедряют различные смеси люминофоров согласно известному уровню техники и смеси люминофоров, содержащие люминофоры по изобретению.

Осветительная площадь для каждого из LED-чипов составляет 1 мм^2 .

В образце сравнительного примера 1, внедрено 11,5 процентов по массе люминофора в расчете на силиконовую заливочную массу, с использованием $\text{Lu}_3\text{Al}_4\text{GaO}_{12}:\text{Ce}$, имеющего содержание церия 1,5 мол.%, в расчете на редкоземельные металлы, в качестве люминофора зеленого свечения. Используемый люминофор красного свечения представляет собой обычно применяемый люминофор 2-5-8 $\text{SrBaSi}_5\text{N}_8:\text{Eu}$, имеющий содержание Eu 1,5% моль, в расчете на щелочноземельные металлы. Доминирующая длина волны для LED-чипа при 350 мА имеет значение 447 нм, и соотношение зеленого/красного люминофоров составляет 5,7:1. В качестве обладающего признаками изобретения образца примера 1, используют люминофор зеленого свечения, аналогичный люминофору, используемому в образце сравнительного примера 1, и используемый красный люминофор представляет собой обладающий признаками изобретения люминофор $\text{Sr}(\text{Sr}_{0,86}\text{Ca}_{0,14})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$, имеющий содержание Eu 0,4 мол.%, в расчете на редкоземельные металлы. Соотношение зеленого/красного люминофоров составляет 3,9:1. Доминирующая длина волны для чипа LED при 350 мА опять имеет значение 447 нм.

Таблица на фигуре 49а показывает относительные цветовые координаты пространства CIE x и y для образца сравнительного примера 1 и для обладающего признаками изобретения образца примера 1 при различных значениях тока (среднее для 4 LEDs),

где для образца сравнительного примера 1 присваивают процентное содержание 100% для соответствующих значений тока. На основании этой таблицы, и, в частности, также на основании фигур 49b и 49c, можно предположить, что при увеличении тока, смеси люминофоров, содержащие люминофоры по изобретению, являются более стабильными, чем обычно применяемые смеси люминофоров, где обычно применяемые смеси люминофоров теряют некоторую часть их относительной интенсивности испускания красного света по сравнению с интенсивностью испускания зеленого-желтого света, тогда как смеси люминофоров по изобретению остаются практически стабильными. Из таблицы можно дополнительно предположить, что LED, содержащий люминофор по изобретению имеет более высокую эффективность преобразования в виде соотношения светового потока Φ_v для LED, имеющего заливочную массу, заполненную смесями люминофоров, и мощности излучения Φ_e для LED, имеющего чистую заливочную массу без люминофоров, $\Phi_{v(\text{заполн.залив.})}/\Phi_{e(\text{чистая залив.})}$, по сравнению с LED, содержащим смесь обычно применяемых люминофоров. Световую эффективность LER определяют как:

$$LER = \frac{\int_{380\text{нм}}^{780\text{нм}} \Phi_e(\text{заполн. залив.})(\lambda)V(\lambda)d\lambda}{\int_0^{\infty} \Phi_e(\text{заполн. залив.})(\lambda)V(\lambda)d\lambda}$$

На фигурах 49b и 49c показаны спектры LED для образца сравнительного примера 1 и обладающего признаками изобретения образца примера 1 при значениях тока 40 и 1000 мА. Здесь хорошо видно, что обычно применяемая смесь люминофоров, при увеличении тока, теряет испускание в диапазоне длин волн красного света (фиг. 49b), тогда как существует только весьма легкое снижение в случае смеси люминофора по изобретению (фиг. 49c).

Наблюдаемый эффект может быть обусловлен различием люминофоров красного свечения в обычно применяемых и в обладающих признаками изобретения смесях люминофоров. В случае люминофоров 2-5-8, используемых в обычно применяемой смеси люминофоров, отмечается снижение эффективности преобразования при увеличении тока, которое проявляется в снижении испускания красного света относительно испускания желтого/зеленого света в спектре LED для обычно применяемых смесей люминофора при увеличении тока. В случае смесей люминофоров, содержащих люминофор по изобретению, отмечают отчетливо проявляемое снижение при сравнении эффективности преобразования красного люминофора при увеличении тока. На фигуре 49d показано относительное снижение эффективности преобразования при увеличении тока для люминофора по изобретению, в том числе для обычно применяемого люминофора 2-5-8.

Фигура 49e показывает сравнение спектров LED, нормализованных к максимальной интенсивности испускания для обладающего признаками изобретения образца примера 1 и для образца сравнительного примера 1. Обладающий признаками изобретения образец примера 1 показывает сниженную интенсивность испускания в пределах диапазона длин волн > 650 нм и вместе с тем имеет относительную интенсивность испускания $> 12,5\%$ в сине-зеленой спектральной области.

Фигура 49f показывает нормализованную интенсивность испускания для обычного люминофора, на примере люминофора 2-5-8, и для люминофора по изобретению. То, что ясно видно здесь, представляет собой сниженную интенсивность испускания люминофора по изобретению в диапазоне длин волн > 650 нм, что объясняется

сниженным значением FWHM.

На фигуре 49g показан сдвиг цветовой точки для LEDs сравнительного примера 1 и примера по изобретению 1 при увеличении тока. Здесь существует намного меньший сдвиг цветовой точки для LED примера по изобретению 1 по сравнению с LED сравнительного примера 1 вследствие большей интенсивности испускания люминофора по изобретению.

При дополнительном рассмотрении обладающего признаками изобретения образца примера 2 в сравнении с обычно применяемым образцом сравнительного примера 2, используют смесь люминофоров, имеющую янтарную цветовую точку. Образец сравнительного примера 2 содержит активированный церием гранатовый люминофор $(Y_{0,957}Ce_{0,043})_3Al_5O_{12}$ вместе с обычно применяемым люминофором 2-5-8 $(Ca_{0,1}Sr_{0,4}Ba_{0,5})_2Si_5N_8:Eu$, имеющий содержание Eu 3,25 мол.%, в расчете на используемые щелочноземельные металлы. Концентрация люминофоров составляет 41% по массе в расчете на силиконовый заливочный материал, и доминирующая длина волны голубого LED-чипа при токе 350 мА составляет 444,7 нм. Соотношение желтого/красного люминофоров составляет 5,9:1 (соотношения % по массе). В обладающем признаками изобретения образце примера 2, используют такой же гранатовый люминофор, как и в образце сравнительного примера 2, но в этом случае используют люминофор по изобретению $Sr(Sr_{0,86}Ca_{0,14})Si_2Al_2N_6:Eu$, имеющий содержание Eu 2 мол.% в расчете на редкоземельные металлы в соотношении желтый/красный 5:1. Доминирующая длина волны LED-чипа голубого свечения при токе 350 мА составляет 444,5 нм, с использованием 39% по массе смеси люминофоров относительно силиконовой заливочной массы.

На основании таблицы на фигуре 50a можно предположить, что LED, содержащий люминофор по изобретению вновь имеет более высокую эффективность преобразования $\Phi_{(v(заполн.залив.)/\Phi_{e(чистая залив.)})}$ по сравнению с LED, содержащим обычно применяемую смесь люминофоров, при относительных величинах тока. Эти значения представлены относительно образца сравнительного примера 2, который был нормализован к 100%, для относительного тока (среднее для 4 LEDs).

В устройствах мобильной связи последнего поколения, можно использовать «вспышки истинного тона», которые, также как LED холодного белого свечения, также имеют второй LED, который испускает либо теплый белый свет, либо желтый свет («янтарный»). Этот второй LED используют в ситуациях, где внешний свет имеет более низкую цветовую температуру, чем дневной свет (холодный белый свет), для того, чтобы получить вспышку, которая максимально возможно приближается к цветовой температуре внешнего света. Для получения света с различными цветовыми температурами, холодный белый свет и свет от LED желтого свечения должны быть смешаны друг с другом в различных соотношениях. Это может быть достигнуто, например, в результате работы двух LEDs при различных значениях тока. В том случае, когда вспышка имеет схожую цветовую температуру с внешним светом, цвета на изображении имеют более естественный вид.

Подобно обладающему признаками изобретения образцу примера 1, обладающие признаком изобретения смеси люминофоров обладающего признаком изобретения образца примера 2 также являются более стабильными при увеличении тока, чем обычно применяемые смеси люминофоров, которые теряют значительную долю своего красного свечения по сравнению с компонентами желтого свечения, в особенности при сравнительно высоких значениях тока.

Фигуры 50b и 50c показывают спектры LED для образца сравнительного примера 2 (фигура 50b) и для обладающего признаками изобретения образца примера 2 (фигура 50c) при значениях тока 40 и 1000 мА. Сравнение двух спектров LED показывает, что в случае обычно применяемой смеси люминофоров образца сравнительного примера 2, значительная доля спектра красного свечения утеривается при возрастании значений тока по сравнению со смесями люминофоров по изобретению.

Фигура 50d показывает стабильность цветовой точки при увеличении значений тока для образца сравнительного примера 2 и для обладающего признаками изобретения образца примера 2. Ввиду меньшего снижения испускания в красной спектральной области для обладающего признаками изобретения образца примера 2 относительно образца сравнительного примера 2, изменение цветовой точки LED обладающего признаками изобретения образца примера 2 намного меньше выражено, чем в случае LED образца сравнительного примера 2.

Нормализованные спектры LED для обладающего признаками изобретения образца примера 2 и образца сравнительного примера 2 показаны на фигуре 50d. Смесь люминофоров по изобретению, в сравнении с обычно применяемой смесью люминофоров, показывает значительное снижение интенсивности испускания в диапазоне длин волн > 650 нм. Это можно объяснить, в первую очередь, снижением FWHM для люминофора по изобретению в сравнении с обычно применяемым люминофором 2-5-8.

Подытоживая, можно установить, что, таким образом, можно получить равный световой выход при более низких значениях рабочего тока в случае смесей люминофоров по изобретению по сравнению с обычно применяемыми смесями люминофоров. Поскольку потребление тока в мобильных применениях, например, в мобильных телефонах, является основным критерием для эксплуатационного срока службы, низко потребление является очень важным. Кроме того, возможны более яркие LEDs со смесями люминофоров по изобретению, которые расширяют диапазон цветowych точек, в частности, для "вспышек истинного тона". В случае, если более высокий световой выход не желателен, то можно использовать LED-чипы с более слабым испусканием излучения по сравнению с обычно применяемыми LED-чипами, например, LEDs желтого свечения ("янтарный"), что снижает отходы во время получения LED-чипа и, следовательно, также обеспечивает применение LED-чипов, которые в ином случае являются слишком темными.

Варианты осуществления теплого белого света с показателем цветопередачи $CRI \geq 80$:

В дополнительном варианте осуществления настоящего изобретения, люминофоры по изобретению используют для получения теплого белого света, например, для применений в общем освещении. Осветительные устройства с теплым белым свечением, содержащие люминофоры по изобретению, могут, в частности, позволить получить "показатель цветопередачи" (CRI) ≥ 80 , предпочтительно ≥ 82 .

Источники излучения с особенно хорошей пригодностью к использованию в осветительных устройствах для получения теплого белого света могут представлять собой LEDs голубого свечения, например, InGaN-LEDs, которые испускают свет, имеющий доминирующую длину волны испускания 430-470 нм, предпочтительно 440-460 нм, более предпочтительно 445-455 нм, в качестве первичного излучения. Первые люминофоры, используемые для преобразования первичного излучения, могут представлять собой обладающие признаками изобретения люминофоры с общей формулой $Sr(Sr_aCa_{1-a})Si_2Al_2N_6:D$, где $0,7 \leq a$, предпочтительно $0,8 \leq a$, более предпочтительно $0,84 \leq a$, где $a < 1$ и, где доля активатора D, предпочтительно европия,

в расчете на молярную долю щелочноземельных металлов, составляет ≥ 1 мол.%, предпочтительно ≥ 2 мол.%, более предпочтительно ≥ 3 мол.%

Используемые вторые люминофоры могут, например, представлять собой гранат зеленого/желтого свечения с общей формулой $(\text{Gd}, \text{Lu}, \text{Y}, \text{Tb})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5(\text{O})_{12}:\text{RE}$, где RE= редкоземельный металл, предпочтительно Ce. Гранат предпочтительно имеет общую формулу $\text{Y}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_5(\text{O})_{12}:\text{Ce}$, где доля Ga составляет $0,2 \leq x \leq 0,6$, предпочтительно $0,3 \leq x \leq 0,5$, более предпочтительно $0,35 \leq x \leq 0,45$.

Одним преимуществом использования гранатового люминофора формулы $\text{Y}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_5(\text{O})_{12}:\text{Ce}$ вместо гранатового люминофора формулы $\text{Lu}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_5(\text{O})_{12}:\text{Ce}$ является то, что первый гранатовый люминофор $\text{Y}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_5(\text{O})_{12}:\text{Ce}$ имеет более низкую плотность, равную приблизительно $4,5\text{--}5$ г/см³, тогда как второй люминофор $\text{Lu}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_5(\text{O})_{12}:\text{Ce}$ имеет плотность, равную приблизительно $6,7\text{--}7$ г/см³, и, следовательно, для заданного применения расходуется меньшая масса люминофора. Кроме того, следовательно, более дешевый и более широко доступный Y_2O_3 может быть использован вместо Lu_2O_3 в качестве исходного материала для получения люминофора, в связи с чем снижаются затраты на закупку гранатового люминофора.

Использование первого люминофора по изобретению показывает более высокие значения поглощения по сравнению со смесями люминофоров, содержащих обычно применяемые люминофоры 2-5-8 или люминофоры CaAlSiN_3 . Неожиданно, поглощение в случае люминофоров по изобретению, при условии одинакового содержания активатора, является значительно выше, чем в случае обычно применяемых люминофоров 2-5-8. Это обеспечивает резкое снижение количества люминофора красного свечения по сравнению с обычно применяемыми решениями и очень высокую эффективность преобразования. Наряду с тем, превосходные оптические свойства люминофоров красного свечения по изобретению обеспечивают очень высокий световой выход и высокую эффективность преобразования с высоким показателем CRI.

В дальнейшем в данном документе будут подробно описаны некоторые варианты осуществления осветительных устройств по изобретению для применений в осуществлении общего освещения, имеющих высокий показатель CRI.

Фигура 51a показывает сведенные в таблицу данные для образцов примеров 1 и 2 и для обладающих признаками изобретения образцов примеров 1 и 2. Во всех примерах, используют InGaN-LED голубого свечения, имеющий доминирующую длину волны 446 нм, где стандартная силиконовая заливочная масса содержит смеси люминофоров, где гранатовые люминофоры смешаны либо с обычно применяемыми люминофорами красного свечения, либо с люминофорами красного свечения по изобретению в силиконовой заливочной массе.

В сравнительном примере 1, активированный церием иттрий-алюминий-галлиевый гранат (обозначаемый сокращенно YAGaG на фигурах, которые представлены ниже) с обычно применяемым люминофором $(\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3})\text{AlSiN}_3$ (обозначаемым сокращенно SCASN на фигурах, которые представлены ниже) внедряются в качестве смеси люминофоров в концентрации 15% по массе относительно общей массы силиконовой заливочной массы голубого LED, где соотношение зеленого люминофора к красному люминофору составляет 2,0 (соотношение % по массе). Абсолютная концентрация зеленого люминофора составляет 10% по массе, и концентрация красного люминофора составляет 5% по массе. Кроме того, предоставляют коррелированную цветовую

температуру CCT, показатель CRI, значение R9 для красных оттенков и относительную эффективность преобразования относительно образца сравнительного примера 2.

Образец сравнительного примера 2 содержит смесь лютеций-алюминиевого граната (обозначаемого сокращенно LuAGaG на фигурах, которые приведены ниже) и обычно применяемого люминофора 2-5-8 (сокращенно обозначаемого 258 на фигурах, которые приведены ниже). В противоположность тому, обладающие признаками изобретения образцы примеров 1 и 2 содержат либо иттрий-алюминиевый гранат, либо лютеций-алюминиевый гранат вместе с различными люминофорами по изобретению (сокращенно обозначаемыми 226 на фигурах, которые приведены ниже).

На основании перечня данных, приведенных в таблице на фигуре 51a, можно предположить, что все образцы сравнительных примеров и обладающие признаками изобретения образцы имеют коррелированную цветовую температуру CCT в диапазоне $2700\text{ K} \pm 15\text{ K}$ с высоким показателем $\text{CRI} \geq 80$ и высоким значением R9, равным 10 ± 1 . Обладая признаком изобретения образцы примеров 1 и 2 показывают повышенную эффективность преобразования относительно образцов сравнительных примеров 1 и 2, но требуют меньшие количества люминофоров красного свечения, чем образцы сравнительных примеров. Особое предпочтение отдают обладающему признаками изобретения образцу примера 1, поскольку в нем используют, по меньшей мере, люминофор красного свечения, и, в дополнение к тому, также используют иттрий-алюминий-галлиевый гранат, что позволяет избежать описанных выше высоких затрат на лютеций-алюминиевый гранат.

Фигура 51 b показывает количество в %, в расчете на образец сравнительного примера 1, люминофора красного свечения, которое должно расходоваться на обладающие признаками изобретения образцы и на образцы сравнительных примеров. Здесь ясно видно, что для обладающих признаками изобретения образцов примеров 1 и 2 по настоящему изобретению должно быть использовано намного меньше люминофора красного свечения, чем для образцов сравнительных примеров.

Люминофоры по изобретению показывают очень небольшую спектральную полную ширину на полувысоте максимума FWHM по сравнению обычно применяемыми люминофорами красного свечения, что видно на фигуре 51c.

Фигура 51d показывает спектры испускания гранатовых люминофоров зеленого свечения для образцов сравнительных примеров и для обладающих признаками изобретения образцов. Здесь видно, что иттрий-алюминиевый гранат показывает интенсивность испускания в голубой/зеленой области видимого спектра (470-520 нм), которая является сопоставимой или лучше, чем у других гранатовых люминофоров зеленого свечения. По этой причине, с этим гранатовым люминофором можно, в частности, недорогим способом (при исключении лютеция), осуществить осветительные устройства теплого белого свечения, имеющие высокий показатель CRI.

Температурное тушение различных гранатовых люминофоров зеленого/желтого свечения и ортосиликатного люминофора зеленого свечения от комнатной температуры до 125°C относительно абсолютной яркости при 25°C показано на фигуре 51e. На основании этой диаграммы можно сделать вывод, что предпочтительный люминофор $(\text{Lu}, \text{Y})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5(\text{O})_{12}:\text{Ce}^{3+}$ -типа, в отличие от ортосиликатных люминофоров, показывает только очень небольшое температурное тушение при относительно высоких температурах.

Обратное влияние температурного тушения различных люминофоров красного свечения, используемых в образцах сравнительных примеров и в обладающих признаками изобретения образцах, на абсолютную яркость показано на фигуре 51f.

На этой фигуре, люминофоры по изобретению показывают сопоставимое температурное тушение с самыми лучшими 2-5-8-люминофорами, тогда как другие 2-5-8-люминофоры $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ (2%) показывают заметное тушение.

5 Фигуры 51g и 51h показывают LED-спектры для LEDs из обладающих признаками изобретения образцов примеров 1 и 2. На этих спектрах, хорошо видны максимумы непреобразованного голубого первичного излучения от LED при длинах волн между 410 и 460 нм, и зелено-красные компоненты преобразованного вторичного излучения. Аддитивное смешение цветов этих компонентов первичного и вторичного излучения
10 производит теплый белый свет с высоким показателем CRI.

В дополнительном варианте осуществления настоящего изобретения, обеспечивают осветительное устройство для получения белого света, имеющего $\text{CRI} \geq 90$, где источник излучения испускает первичное излучение в диапазоне длин волн от 430 нм до 470 нм, предпочтительно от 440 до 460 нм, более предпочтительно от 445 нм до 455 нм, и присутствующий второй люминофор представляет собой гранат с общей формулой
15 $(\text{Gd}, \text{Lu}, \text{Y}, \text{Tb})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5(\text{O})_{12}:\text{RE}$, предпочтительно $(\text{Lu}, \text{Y})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5(\text{O})_{12}:\text{RE}$, где RE=редкоземельный металл, предпочтительно Ce.

В этом осветительном устройстве для получения белого света, имеющего показатель $\text{CRI} \geq 90$, в первом люминофоре, который может иметь одну из общих формул, уже
20 описанных выше, в частности, $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{M}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{D}$, металл M представляет собой Sr и Ca, где параметр a является следующим: $0,7 \leq a$, предпочтительно $0,8 \leq a$, более предпочтительно $0,84 \leq a$, где доля активатора D составляет $\geq 1,5\%$, предпочтительно $\geq 3,5\%$, более предпочтительно $\geq 4,5$ мол. %

В дальнейшем в данном документе будут представлены некоторые варианты
25 осуществления смесей люминофоров по изобретению, имеющих высокий показатель $\text{CRI} \geq 90$.

Фигура 52a показывает, представленные в виде таблицы общие сведения, для образца сравнительного примера 1 и для обладающих признаками изобретения образцов примеров 1-4, которые, наряду с активированным церием гранатовым люминофором
30 желтого/зеленого свечения, также содержат люминофоры по изобретению. Использованный источник первичного излучения представляет собой InGaN-LED-чип, имеющий заданные доминирующие длины волн, где смеси люминофоров расположены на траектории луча от него (смеси люминофоров присутствуют в стандартной силиконовой заливочной массе). Измерения проводят при коррелированной цветовой
35 температуре (CCT), равной $2700 \text{ K} \pm 30 \text{ K}$. Хорошо видно здесь, что обладающие признаками изобретения образцы примеров 1-4 имеют повышенную эффективность преобразования по сравнению с обычно применяемым образцом сравнительного примера. Наряду с тем, в смесях люминофоров по изобретению должно быть использовано меньшее количество красного люминофора.

40 Со ссылкой на данные предшествующей фигуры 52a, фигура 52b показывает рассмотрение данных измерений для образца сравнительного примера 1 в сравнении с данными измерений для обладающего признаками изобретения образца примера 1 при коррелированных цветовых температурах 2700 K и 4000 K. Вновь хорошо видно, что эффективность преобразования для обладающего признаками изобретения образца
45 выше, чем эффективность преобразования для образца сравнительного примера.

Фигура 52c показывает, на ее левой половине, кривую отражательной способности в виде функции зависимости от длины волны для обычно применяемого люминофора $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3: 0,4\% \text{ Eu}$, и для двух люминофоров по изобретению $\text{Sr}(\text{Sr}_{0,84}\text{Ca}_{0,16})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:$

4,7% Eu (указанного на диаграмме как $\text{Sr}(\text{Sr},\text{Ca})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ (8% Ca, 4,7% Eu)) и $\text{Sr}(\text{Sr}_{0,8}\text{Ca}_{0,20})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6: 3,7\% \text{Eu}$ (указанного на диаграмме как $\text{Sr}(\text{Sr},\text{Ca})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ (10% Ca, 3,7% Eu)). То, что здесь можно отметить, представляет собой более высокое поглощение люминофоров по изобретению в диапазоне длин волн 300-600 нм ввиду

повышенного содержания европия. Наряду с тем, люминофоры по изобретению демонстрируют повышенную эффективность преобразования. Изображение с правой стороны на фигуре 52с показывает высокое расхождение красного люминофора в образце сравнительного примера 1 (прямоугольник с левой стороны) в сравнении с

обладающим признаками изобретения образцом примера 1 (прямоугольник с правой стороны) при коррелированных цветовых температурах 4000 и 2700 К, и становится особенно ясно здесь то, что, в случае смесей люминофоров по изобретению, содержащих

новый люминофор, необходимо использовать значительно меньшее количество люминофора.

Сравнение кривых в отношении изменений цветового локуса LED для двух вариантов осуществления настоящего изобретения по сравнению с образцом примера 1 в зависимости от температуры, меняющейся от комнатной температуры до 85°C, показано на фигуре 52d. Хорошо видно здесь, что сдвиг цветового локуса LED в виде функции зависимости от температуры намного больше проявляется в случае образца сравнительного примера 1, чем в обладающих признаками изобретения образцах

примеров 3 и 4 по настоящему изобретению.

Фигура 52е показывает сравнение спектров испускания для двух люминофоров красного свечения по изобретению в сравнении с обычно применяемым люминофором формулы $(\text{Sr},\text{Ca})\text{AlSiN}_3: 0,4\% \text{Eu}$. Люминофоры по изобретению, в отличие от обычно

применяемого люминофора, показывают меньшие значения полной ширины на полувысоте максимума FWHM, что дает в результате высокий показатель цветопередачи (CRI) и повышенную эффективность.

Спектры испускания различных гранатовых люминофоров зеленого свечения при длине волны возбуждения 460 нм, которые используются в смесях люминофоров по изобретению для применений в осуществлении теплого белого света, показаны на

фигуре 52f. Интенсивность испускания этих гранатовых люминофоров в голубой/зеленой области видимого спектра (470-520 нм) является либо сопоставимой, либо даже лучше по сравнению с другими гранатовыми люминофорами зеленого свечения. Это позволяет получить хороший показатель цветопередачи (высокий CRI).

Фигуры 52g и 52h показывают спектры для LEDs голубого свечения со смесями люминофоров в соответствии с обладающим признаками изобретения образцом примера 1, введенным в их заливочную массу, при коррелированных цветовых температурах 2700 К (фигура 52g) и при 4000 К (фигура 52h). На обоих спектрах, хорошо видны сигналы вторичного излучения люминофоров по изобретению в красной и зеленой области и также испускание непретворенного первичного излучения LED в голубой области. Дополнительные варианты осуществления настоящего изобретения относятся к смесям люминофоров или к осветительным устройствам, в которых, по меньшей мере, три люминофора расположены на траектории луча от источника излучения, например, голубого LED. Для того, чтобы скорректировать либо показатель CRI, либо

эффективность LED для заданного цветового локуса, можно использовать смеси люминофоров, имеющие более двух люминофоров. В частности, в случае использования трех люминофоров, например, люминофора зеленого свечения, люминофора желтого свечения и люминофора красного свечения, существует несколько способов получения

LED, имеющего конкретную цветовую точку. Однако, одной проблемой в известном уровне техники является то, что многие обычно применяемые люминофоры оранжевого/красного свечения имеют широкополосное испускание, и значительная доля красного света испускается в пределах диапазона, к которому глаз человека относительно

5 нечувствителен.

То, что предлагается, таким образом, представляет собой смеси люминофоров, включающие, по меньшей мере, один люминофор по изобретению. Такие осветительные устройства по изобретению, следовательно, имеют, в качестве источника первичного излучения, голубой LED, имеющий доминирующую длину волны 300-500 нм,

10 предпочтительно 400-500 нм, более предпочтительно 420-470 нм. Смесь люминофоров содержит, по меньшей мере, один люминофор красного свечения по изобретению в качестве первого люминофора, имеющего общую формулу $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{M}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{D}$, где М выбирают из группы, состоящей из Ca, Ba, Zn, Mg, предпочтительно Ca, гранатовый люминофор желтого/зеленого свечения общей формулы $(\text{Y},\text{Lu},\text{Gd},\text{Tb})_3(\text{Al},\text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$,

15 имеющий пиковую длину волны 500-570 нм, предпочтительно 510-560 нм, более предпочтительно 520-550 нм, в качестве второго люминофора, и, в качестве третьего люминофора, либо обладающий признаками изобретения люминофор оранжевого/красного свечения общей формулы $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{M}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{D}$, где М выбирают из группы,

20 состоящей из Ca, Ba, Zn, Mg, предпочтительно Ca, либо люминофор 2-5-8 оранжевого/красного свечения общей формулы $\text{M}_2(\text{Si},\text{Al})_5(\text{N},\text{O})_8:\text{Eu}$ с $\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$, либо гранатовый люминофор желтого свечения общей формулы $(\text{Y},\text{Lu},\text{Gd},\text{Tb})_3(\text{Al},\text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$, имеющий пиковую длину волны спектра испускания 580-650 нм, предпочтительно 590-640 нм, более предпочтительно 600-625 нм, в случае люминофора по изобретению или

25 люминофора 2-5-8, и 500-600 нм, предпочтительно 525-575 нм, более предпочтительно 535-565 нм, в случае гранатового люминофора.

Люминофор красного свечения по изобретению в качестве первого люминофора предпочтительно выбирают таким образом, чтобы он давал, в комбинации с голубым LED и гранатовым люминофором и желтым/красным люминофором, показатель $\text{CRI} \geq 75$,

30 предпочтительно ≥ 80 , более предпочтительно ≥ 85 и более предпочтительно ≥ 90 в широком диапазоне коррелированной цветовой температуры CCT, составляющем, по меньшей мере, 4000-2700 К, более предпочтительно 5000-2700 К, еще более предпочтительно 6500-2400 К. Это лучше всего достигается в результате использования люминофора по изобретению, имеющего значение полной ширины на полувысоте

35 максимума FWHM < 85 нм, предпочтительно < 82 нм, более предпочтительно < 80 нм, и имеющего общую формулу $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$, где $a \geq 0,8$, и содержание европия составляет 0,1-10 мол.%, предпочтительно 2-5 мол.%. Предпочтительные люминофоры по изобретению имеют высокую термическую стабильность и высокую эффективность преобразования в рабочих условиях, типичных для осветительных устройств теплого

40 белого света.

Гранатовый люминофор зеленого/желтого свечения, используемый в качестве второго люминофора, может, например, иметь общую формулу $\text{Lu}_3(\text{Al},\text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$, и его выбирают таким образом, чтобы получить в результате высокую эффективность

45 преобразования и термическую стабильность. Это может быть сделано, например, путем подбора гранатового люминофора с общей формулой $\text{Lu}_3(\text{Al},\text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$, имеющего содержание церия 1-5 мол.%, предпочтительно 1-3 мол.%, и содержание галлия 0-50 мол.%, предпочтительно 0-30 мол.%, с тем, чтобы получить в результате

общую формулу $\text{Lu}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$, где $0 \leq x \leq 0,5$, предпочтительно $0 \leq x \leq 0,3$. Также возможны другие комбинации элементов в рамках общей системы гранатовых люминофоров, в особенности варианты, в которых, по меньшей мере, некоторые атомы лютеция заменены на иттрий в общей формуле.

5 Третий используемый люминофор может предпочтительно представлять собой люминофор, который, в комбинации с голубым LED и гранатовым люминофором, и также люминофором красного свечения по изобретению, дает показатель CRI ≥ 75 , предпочтительно ≥ 80 , более предпочтительно ≥ 85 и наиболее предпочтительно ≥ 90 в широком диапазоне CCT, например, 4000-2700 К, более предпочтительно 5000-2700 К,
10 наиболее предпочтительно 6500-2400 К. Например, третий используемый люминофор может представлять собой нитридосиликатый люминофор с общей формулой $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2(\text{Si}, \text{Al})_5(\text{N}, \text{O})_8:\text{Eu}$, где пиковая длина волны имеет значение 580-650 нм, предпочтительно 590-640 нм, более предпочтительно 600-625 нм, с содержанием европия 0,1-10 мол.%, предпочтительно 0,1-5 мол.%, более предпочтительно 0,5-3 мол.%, и с содержанием бария 30-100 мол.%, предпочтительно 4-75 мол.%, более предпочтительно 45-55 мол.%, и с содержанием кальция 0-20 мол.%, предпочтительно 0-10 мол.%, более предпочтительно 0-5 мол.%, где содержание стронция выбирают таким образом, чтобы оно вместе с щелочноземельными металлами и европием составляло 100%.

20 Альтернативно, третий используемый люминофор также может представлять собой обладающий признаками изобретения люминофор с общей формулой $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$, имеющий значение полной ширины на полувысоте максимума FWHM < 85 нм, предпочтительно < 80 нм, более предпочтительно < 78 нм, где пиковая длина волны имеет значение 580-650 нм, предпочтительно 590-640 нм, более предпочтительно 600-625 нм. Для того, чтобы получить такие спектральные свойства,
25 используют обладающий признаками изобретения люминофор общей формулы $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ с $a \geq 0,8$, предпочтительно $a \geq 0,82$, более предпочтительно $a \geq 0,85$, где содержание европия составляет 0,1-5 мол.%, предпочтительно 0,1-3 мол.%, наиболее предпочтительно 0,1-2 мол.%

30 Третий используемый люминофор может, кроме того, представлять собой гранатовый люминофор желтого свечения $(\text{Lu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Y})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$, имеющий пиковую длину волны спектра испускания 500-600 нм, предпочтительно 525-575 нм, более предпочтительно 535-565 нм. В частности, он может быть выполнен из гранатового люминофора общей формулы $\text{Y}_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$, имеющего высокую эффективность
35 преобразования и термическую стабильность. Это может быть осуществлено, например, с использованием гранатового люминофора этой общей формулы, имеющего содержание церия 1-6 мол.%, предпочтительно 1-4 мол.%, и содержание галлия 0-50 мол.%, предпочтительно 0-25 мол.%, что дает в результате общую формулу $\text{Y}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$, где $0 \leq x \leq 0,5$, предпочтительно $0 \leq x \leq 0,25$, и в рамках этой системы,
40 кроме того, также возможны другие комбинации элементов, например, по меньшей мере, частичная замена иттрия на лютеций.

В дальнейшем в данном документе будут разъяснены конкретные технические преимущества таких осветительных устройств по изобретению согласно обладающим
45 признаками изобретения образцам примеров 1 и 2 по сравнению с образцами сравнительных примеров 1 и 2.

Фигура 53а показывает композицию и концентрации смесей люминофоров и конкретные соотношения первого - третьего люминофоров в осветительных устройствах,

имеющих стандартный InGaN-LED с площадью чипа 1 мм^2 . Фигура 53b показывает относительные цветовые координаты CIE и показатель CRI и соответствующие значения эффективности преобразования, где они выражены относительно данных образца сравнительного примера 1, которые приняты за 100%. Вновь ясно видно здесь, что

5 обладающие признаками изобретения образцы примеров 1 и 2 имеют более высокие значения эффективности LED, чем обычно применяемые образцы сравнительных примеров.

Фигура 53c показывает сравнение спектров LED для образцов сравнительных примеров 1 и 2 и обладающих признаками изобретения образцов примеров 1 и 2 наряду

10 с кривой чувствительности глаза касательно зрения человеческого глаза в дневное время. Здесь совершенно ясно, что высокая доля повышения эффективности LED связана с повышением световой эффективности, которое возникает в результате использования люминофоров по изобретению. В частности, интенсивность испускаемого

15 снижается в спектральной области, в которой человеческий глаз едва ли имеет какую-либо чувствительность к свету, в результате использования люминофоров по изобретению. Фигура 53d показывает относительную яркость LED для образцов сравнительных примеров и обладающих признаками изобретения образцов в виде функции зависимости от температуры. Осветительные устройства по изобретению

20 имеют более низкую потерю яркости при высоких температурах по сравнению с яркостью при 23°C , чем образцы сравнительных примеров.

Варианты осуществления применений с использованием LARP:

В дополнительном варианте осуществления настоящего изобретения, используемый источник излучения, который испускает первичный свет, также может представлять собой лазер, например, лазерный диод. В этом случае, преимущественно, когда первый

25 люминофор по изобретению находится на расстоянии от источника лазерного излучения (LARP; "активированный лазером удаленный люминофор"). Применения с использованием LARP такого типа известны, например, из патентных заявок согласно РСТ WO 2012/076296 A2, WO 2011/098164 A1 и WO 2013/110495 A2, и дополнительных патентных заявок DE 102012209172 A1, DE 102010062465 A1, DE 102011002961 A1 и DE

30 102012201790 A1, которые тем самым включены в данный документ в полном объеме посредством ссылки. С помощью осветительных устройств такого типа, например, проекторов, можно достигнуть значительно более высоких значений яркости, чем с помощью обычно применяемых источников излучения.

В вариантах осуществления, которые приведены ниже, используют лазерный диод

35 голубого LED, имеющий плотность излучения $8,9 \text{ Вт/мм}^2$ и пиковую длину волны 446 нм, луч которого направлен на зерна либо обычно применяемого люминофора, либо обладающего признаками изобретения люминофора, присутствующие в основании светомерного шара Ульбрихта, имеющего отражающую внутреннюю поверхность. Отраженный преобразованный свет потом собирают и анализируют. Такой

40 испытательный стенд симулирует условия в осветительном устройстве на основе LARP.

В таблице на фигуре 54 показано, что, в сравнительном примере 6, обычно применяемый люминофор облучают лазерным светом, наряду с тем, в примере 7 по изобретению, вариант осуществления люминофора по изобретению тоже облучают

45 лазерным светом. Хорошо видно, что, при условии одинаковых доминирующих длин волн 601 нм и 597 нм для преобразованного света, световая эффективность в случае люминофора по изобретению является на 42% выше, чем в случае обычно применяемого люминофора. Соответствующий спектр испускаемого света показан на фигуре 55, где пунктирная линия соответствует образцу сравнительного примера 6, и сплошная линия

соответствует обладающему признаками изобретения образцу примера 7.

В таблице на фигуре 56 и также на соответствующем спектре испускания на фигуре 57 показано, что обычно применяемый люминофор и тот же самый люминофор по изобретению облучают лазерным светом, в сравнительном примере 7 и в примере 8 по изобретению, как и в таблице на фигуре 54. В этих экспериментах тоже, вновь, повышенная световая эффективность обнаружена у люминофора по изобретению в сравнении с обычно применяемым люминофором (увеличение на 13%).

В частности, во всех применениях в осуществлении вспышки (импульсного освещения) и также в других применениях люминофоров по изобретению с преобразованием света, например, в применениях в осуществлении общего освещения, и, при условии, что применения представляют собой применения с неполным преобразованием света, также могут присутствовать доли непреобразованного первичного излучения от источника излучения, даже если это не упомянуто явным образом. Смешение такого непреобразованного излучения с преобразованным вторичным излучением дает в результате общее испускание осветительного устройства. Как уже дополнительно описано выше, например, можно получить применения люминофоров по изобретению в освещении с использованием теплого белого свечения в результате преобразования голубого первичного излучения от InGaN-LEDs посредством люминофоров по изобретению в красный компонент, и посредством люминофоров зеленого/желтого свечения в зеленый-желтый компонент, и в этом случае аддитивное смешение цветов голубого первичного излучения и двух преобразованных вторичных излучений дает теплый белый свет в виде общего испускания осветительного устройства.

Варианты осуществления с различными концентрациями легирующей добавки Eu:

Фигуры 58a-58c показывают доминирующие длины волн, относительные значения интенсивности фотолюминесценции, и относительные значения интенсивности фотолюминесценции, оцененные человеческим глазом, для различных вариантов осуществления обладающего признаками изобретения люминофора формулы $\text{Sr}(\text{Sr}_{0,86}\text{Ca}_{0,14})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ в виде функции зависимости от увеличивающихся концентраций активатора европия. При повышении концентрации легирующей добавки европия, доминирующая длина волны испускания люминофоров по изобретению сдвигается к большим длинам волн, из оранжевой в красную цветовую область (см. фигуру 58a), с повышением относительной интенсивности фотолюминесценции по мере увеличения концентраций активатора европия от 0,1 до приблизительно 4 мол.% и затем вновь с падением по мере дальнейшего увеличения концентраций активатора европия (см. фигуру 58b). С учетом относительной интенсивности фотолюминесценции, диапазон концентраций 1-10 мол.% Eu, или 2-5 мол.%, предпочтителен. Практически аналогичный характер изменения относительной интенсивности фотолюминесценции также проявляется для относительной интенсивности люминесцентной фотолюминесценции, оцененной с учетом чувствительности глаза, которая точно также увеличивается при повышении концентраций активатора европия и вновь падает по мере дальнейшего увеличения концентраций активатора европия от приблизительно 4 мол.% до приблизительно 20 мол.% (см. фигуру 58c). Здесь принимается во внимание чувствительность человеческого глаза с учетом зрения в дневное время. На основании данных по интенсивности люминесцентной фотолюминесценции, концентрации активатора 0,4-10 мол.% Eu, или 1-5 мол.% европия, являются предпочтительными.

Варианты осуществления с дополнительными солегирующими добавками или легирующими добавками, отличными от Eu:

В дальнейшем в данном документе будут подробно описаны дополнительные

варианты осуществления люминофоров по изобретению, имеющих общие формулы $\text{Sr}_{(1-x-h)}(\text{Sr}_a\text{M}_{1-a})_{(1-y-i)}\text{A}_{(x+y)}\text{B}_{(h+i)/2}\text{E}_{(h+i)/2}\text{Si}_{(2-z)}\text{G}_z\text{Al}_2\text{N}_6:\text{D}$ и $\text{Sr}_{(1-x)}(\text{Sr}_a\text{M}_{1-a})_{(1-y)}\text{B}_{(x+y)}\text{Si}_{2-(x+y)}\text{Al}_{2+(x+y)}\text{N}_6:\text{D}$.

5 Фигура 59а показывает номинальную композицию пяти различных вариантов осуществления люминофора по изобретению, где первый люминофор имеет солегирование посредством Cu, и второй люминофор имеет солегирование посредством Zn, и в третьем и четвертом люминофорах имеет место замена щелочноземельных металлов Sr и Ca на смесь La и Li. В последнем люминофоре, La и Al заменяют
10 щелочноземельные металлы Sr и Ca, и также Si. В таблице приведены спектральные свойства различных люминофоров, в частности, цветовой локус в цветовом пространстве CIE, среднее значение коэффициента отражения в диапазоне от 450 до 470 нм ($R(450-470)$), световая эффективность LE ($\text{LE}=\text{LER}/683$ [лм/Вт], где LER=световая отдача), доминирующая длина волны λ_{dom} и полная ширина спектра на полувысоте максимума FWHM. Хорошо видно, как солегирование различными металлами оказывает влияние
15 на световую эффективность и также на все другие спектральные свойства этих люминофоров. Фигуры 59b-59f, которые приведены ниже, показывают спектры испускания этих люминофоров по изобретению.

Фигура 59g показывает сравнение отобранных рентгеновских дифрактограмм для описанных выше солегированных люминофоров по изобретению. Стрелка в каждом
20 случае помечает отражение характеристического рентгеновского излучения, которое является одним из факторов, отвечающих за отнесение кристаллической структуры этих солегированных люминофоров по изобретению также к моноклинной пространственной группе $P2_1$.

Фигура 60а показывает, в виде таблицы, различные варианты осуществления люминофоров по изобретению, в которых не присутствует углерод, и, в двух других
25 случаях, для солегирования присутствуют различные количества углерода. Все люминофоры имеют одинаковую концентрацию активатора 3 мол.% Eu, в расчете на щелочноземельные металлы. Аналогично фигуре 59f, здесь тоже опять приведены
30 спектральные свойства различных люминофоров, где "центроидная WL" относится к центроидной длине волны спектра испускания, которая является средневзвешенным значением частот, присутствующих в спектре испускания. Таблица показывает, что солегирование углеродом обуславливает сдвиг в красную область на спектре испускания люминофоров, что может быть использовано, например, в улучшении показателя
35 цветопередачи осветительных устройств по изобретению. Фигура 60b, которая представлена ниже, показывает спектр испускания различных люминофоров в таблице на фигуре 60а. Здесь хорошо виден сдвиг в красную область, обусловленный солегированием углеродом.

Таблица на фигуре 61а показывает различные варианты осуществления люминофоров по изобретению с различными активаторами. В первом люминофоре в таблице,
40 используют смесь Eu, Ce и Li, тогда как в случае других люминофоров в качестве активатора служит либо марганец Mn, либо церий Ce. Хорошо видно, что различные активаторы приводят к различным цветовым локусам люминофоров в цветовом пространстве CIE, и, что световая эффективность также сильно зависит от природы
45 активаторов. Сильные различия также могут быть отмечены в значениях доминирующей длины волны и FWHM. Фигуры 61b-61d, которые следуют ниже, показывают спектры испускания этих люминофоров с различными активаторами.

Фигуры 62a-62e показывают различные свойства люминофоров по изобретению,

имеющих только европий в качестве активатора, по сравнению с люминофорами, имеющими смесь лития и европия в качестве активаторов.

Фигура 62а показывает график зависимости ширины на полувысоте максимума FWHM для обычно применяемого люминофора формулы $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ по сравнению с двумя различными люминофорами по изобретению $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ и $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu,Li}$ для различных значений x и a для Sr ($a=2x-1$). Хорошо видно, что обычно применяемый люминофор имеет большую полную ширину на полувысоте максимума, тогда как оба люминофора по изобретению имеют меньшие значения полной ширины на полувысоте максимума, где можно уменьшить значение полной ширины на полувысоте максимума дополнительно, в частности, легированием посредством Li .

Температурное тушение двух люминофоров по изобретению показано на фигуре 62b, где интегральная интенсивность испускания нанесена в виде графика зависимости от температуры. Легирование литием здесь снижает температурное тушение по сравнению с люминофором по изобретению, имеющему только европий в качестве единственного активатора.

Фигура 62с показывает сравнение спектров испускания для двух люминофоров по изобретению, где один люминофор легирован только европием, а второй люминофор легирован смесью европия и лития. Оба люминофора демонстрируют доминирующую длину волны, равную приблизительно 604,5 нм, но значение полной ширины на полувысоте максимума спектра испускания люминофора по изобретению уменьшается опять же в случае смеси активаторов Eu , Li .

На фигуре 62d в табличной форме приведено представление наиболее важных спектральных свойств различных люминофоров по изобретению, в частности, цветовой локус цветового пространства CIE, световая эффективность LER, доминирующая длина волны λ_{dom} и полная ширина на полувысоте максимума спектра испускания FWHM. Как уже описано выше, становится ясно, что полная ширина на полувысоте максимума спектра испускания люминофора по изобретению, который легирован европием и литием, меньше, чем полная ширина на полувысоте максимума спектра испускания люминофора по изобретению, который легирован только европием. Кроме того, повышенная квантовая эффективность люминофора, легированного европием и литием, также очевидна в сравнении с другим люминофором по изобретению.

На фигуре 62е показаны рентгеновские дифрактограммы люминофоров $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ (снизу) и $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu,Li}$ (сверху). Стрелка указывает на характеристическое отражение на рентгеновской дифрактограмме для новой кристаллической структуры семейства люминофоров $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6$. Оба люминофора по изобретению, таким образом, имеют одинаковую моноклинную кристаллическую структуру в пространственной группе $P2_1$.

Фигуры 63-73b показывают различные иллюстративные варианты осуществления световых устройств 30, содержащих люминофор по изобретению в поперечном разрезе. Осветительные устройства могут, например, представлять собой осветительные устройства белого свечения, в частности, теплого и/или холодного белого свечения, или осветительные устройства красного свечения или красного/оранжевого свечения. Они могут быть, главным образом, использованы в автомобильной отрасли, например, в качестве индикаторов-указателей или стоп-сигналов. Другими возможными применениями являются сигналы светофора, применения сигналов основных цветов RGB или применения "цвет-по-требованию", применения в осуществлении общего

освещения, например, уличного освещения или комнатного освещения, и применения в осуществлении вспышки (импульсного освещения). Эти осветительные устройства все могут быть обеспечены с зеркальным отражателем или без такового, и также возможны многочиповые конструкции, например, для применений в осуществлении

5 вспышки (импульсного освещения), где комбинируют два или более источников первичного излучения в одном осветительном устройстве. Используемые источники первичного излучения могут, например, представлять собой LEDs (светодиоды), лазерные диоды или еще OLEDs (органические светодиоды).

Фигура 63 показывает источник излучения 35, например, LED типа InGaN-LED,

10 размещенного в зеркальном отражателе 65, который может отражать излучение от источника излучения 35. Над этим источником излучения размещается первый матричный материал 50 с люминофором по изобретению, внедренным в него в качестве первого люминофора 40. Этот люминофор может поглощать первичное излучение, испускаемое источником излучения 35, например, голубой свет в диапазоне длин волн

15 от 300 нм до 570 нм, предпочтительно от 300 нм до 500 нм, и испускать вторичное излучение в оранжевом/красном диапазоне длин волн в пределах диапазона длин волн от 570 нм до 800 нм, предпочтительно от 580 нм до 700 нм, более предпочтительно от 590 нм до 650 нм. Вторичное излучение также может испускаться в пределах диапазона длин волн от 580 нм до 630 нм, или от 590 нм до 620 нм. Люминофоры по изобретению,

20 следовательно, могут быть использованы по одному для полного преобразования или частичного преобразования первичного света в красное вторичное излучение, и также можно использовать люминофоры по изобретению в комбинации с другими люминофорами, которые описаны выше, для получения белого света, например.

Первый матричный материал может содержать целый ряд материалов, которые

25 являются прозрачными как для первичного излучения, так и для вторичного излучения, которое возникло в результате преобразования. В частности, первый матричный материал может быть выбран из группы материалов, состоящей из: стекла, силикона, эпоксидной смолы, полисилазана, полиметакрилата и поликарбоната, и их комбинаций. Используемый полиметакрилат, главным образом, может представлять собой

30 полиметилметакрилат (PMMA). Кроме того, люминофор также может иметь форму керамического элемента преобразователя.

Фигура 64 показывает дополнительный вариант осуществления осветительного устройства, в котором первый люминофор 40 по изобретению размещен непосредственно над источником излучения 35 в отдельном слое. Этот слой может

35 представлять собой керамический элемент преобразователя, элемент преобразователя люминофор-в-стекле или силиконовый элемент преобразователя с первым люминофором, встроенным в него. Такой вариант осуществления также обеспечивает эффективное преобразование первичного излучения во вторичное излучение.

Осветительное устройство на фигуре 65 представляет собой то, что называется

40 конструкцией с "удаленным люминофором", в которой слой, включающий первый матричный материал 50, содержащий первый люминофор 40 по изобретению, отделен от источника излучения 35 промежуточным пространством 60. В случае такого расположения, в частности, также можно обеспечить то, что преобразование первичного излучения во вторичное излучение не ухудшается под действием тепла, испускаемого

45 источником излучения.

Однако, другим альтернативным вариантом является вариант осуществления согласно фигуре 66, в котором над источником излучения 35 создают объемную заливочную массу, где первый матричный материал 35 содержит смесь частиц первого и второго

люминофоров 40 и 45.

Кроме того, возможно, что первый люминофор 40 по изобретению размещается непосредственно на источнике излучения 35, например, в форме силиконового элемента преобразователя, элемента преобразователя люминофор-в-стекле, или керамического
 5 элемента преобразователя (см. фигуру 67). Первый люминофор 40 опять является внедренным здесь в первый матричный материал 50 или имеет форму керамического элемента преобразователя. Второй люминофор 45 внедрен в заливочную массу, которая охватывает источник излучения и содержит второй матричный материал 55.

Расположение такого типа может быть преимущественным особенно в том случае,
 10 когда второй люминофор поглощает в диапазоне длин волн вторичного излучения, генерируемого первым люминофором, и испускает его опять в виде света, имеющего большие значения длин волн. Второй матричный материал здесь опять может содержать такие же материалы и их комбинации, как и первый матричный материал. И наоборот, первый люминофор может также быть размещен в охватывающей заливочной массе,
 15 а второй люминофор может быть помещен непосредственно на источник излучения в качестве элемента преобразователя.

Фигуры 68a и 68b показывают альтернативные варианты осуществления, в которых либо первый, либо второй люминофор расположен после относительно
 соответственного другого люминофора на траектории луча первичного излучения от
 20 источника излучения 35. Компоновки такого типа, и также расположение согласно фигуре 67, являются преимущественными в том случае, когда расположенный после люминофор должен повторно поглощать или преобразовывать первичное излучение, генерируемое в результате преобразования в расположенном выше люминофоре, или являются преимущественными в том случае, когда расположенный выше люминофор
 25 будет поглощать доли излучения от расположенного после люминофора на траектории луча от источника излучения в случае перевернутой компоновки, но это нежелательно.

Фигуры 69 и 70 отображают различные варианты осуществления осветительных устройств, содержащих первый люминофор 40 по изобретению, где первый матричный материал 50 размещен над источником излучения 35 либо в виде заливочной массы,
 30 либо в виде пластинки. Эта конструкция отделена от интерференционного фильтра или стекла для светофильтра 70 посредством промежуточного пространства 60. Стекло для светофильтра, которое может иметь форму стеклянной пластины, частиц стекла для светофильтра в заливочной массе или в фильтрующем, поглощающем излучение втором люминофоре, может служить, например, для поглощения в конкретных
 35 диапазонах длин волн света преобразованных или непреобразованных компонентов первичного излучения, в результате чего осветительные устройства такого типа могут быть использованы для практически полного преобразования первичного излучения во вторичное излучение. В отношении комбинаций первого люминофора с частицами фильтра, которые также могут включать второй люминофор, предоставляется ссылка
 40 в полной мере на немецкую патентную заявку DE 102014105588.8, поданную 04.17.2014.

Фигуры 71 и 72 показывают дополнительные варианты осуществления осветительных устройств, содержащих люминофор по изобретению, где слои, содержащие люминофоры, отделены друг от друга промежуточным пространством 60. В каждом
 из отдельно взятых устройств на этих двух фигурах, первые люминофоры 40 и вторые
 45 люминофоры 45 также могут быть взаимозаменяемыми.

Каждая из фигур 73a и 73b показывает, в поперечном разрезе, возможный вариант осуществления осветительного устройства 30, подходящего для применений
 осуществлении вспышки (импульсного освещения). В этом случае, два источника

излучения 35 расположены в виде LED-чипов в зеркальном отражателе 65 (фигура 73a) или присутствуют в двух отдельных зеркальных отражателях 65 (фигура 73b). Частицы люминофоров 40 и 45 размещены на обоих LED-чипах, где LED-чипы имеют различные смеси люминофоров/люминофоры, расположенные на траекториях их лучей. Таким образом, например, внутри осветительного устройства могут присутствовать два LEDs или LED-модули, которые испускают свет различной цветовой температуры и/или цвета (например, холодный белый и теплый белый или янтарный). Линза 75, расположенная после люминофоров/смесей люминофоров на траектории луча, предназначена для смешения излучения, испускаемого двумя LEDs или LED-модулями, с тем, чтобы общее излучение осветительного устройства, которое получается в результате смешения излучения от двух LEDs или LED-модулей, могло восприниматься сторонним наблюдателем. Путем управления двумя LEDs или LED-модулями посредством различных токов драйвера, таким образом, можно независимо корректировать общее излучение, испускаемое осветительным устройством, касательно его цвета и/или цветовой температуры.

Далее следует описание вариантов осуществления люминофоров по изобретению с рассмотрением альтернативных характеристик в сравнении с приведенным выше раскрытием, кроме одной характеристики, которая соответствует вышеприведенному раскрытию.

Устанавливают люминофор. Кроме того, задают способ получения такого люминофора и применение такого люминофора.

Одной задачей, которую следует рассмотреть, является задача установления люминофора, который имеет относительно узкополосное спектральное излучение в красной спектральной области.

Эта задача решается, в том числе, посредством люминофора, посредством способа и посредством применения, имеющих признаки независимых пунктов формулы. Предпочтительные разработки являются предметом зависимых пунктов формулы.

По меньшей мере, в одном варианте осуществления, предлагается люминофор, предназначенный для испускания красного света. Красный свет означает, что люминофор испускает излучение, имеющее доминирующую длину волны от 585 нм до 640 нм включительно, в особенности, от 590 нм до 615 нм включительно.

Доминирующая длина волны представляет собой конкретно ту длину волны, которая, как обнаружено, является точкой пересечения спектральной цветовой линии стандартного цветового графика цветового пространства CIE с прямой линией, где эта прямая линия идет от точки белого цвета на стандартном цветовом графике цветового пространства CIE и проходит через locus реального цвета излучения. Как правило, доминирующая длина волны отличается от длины волны с максимальной интенсивностью. Конкретнее, доминирующая длина волны в красной спектральной области находится на участке меньших длин волн, чем длина волны с максимальной интенсивностью.

По меньшей мере, в одном варианте осуществления, люминофор имеет общую эмпирическую формулу $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$. Возможно, что люминофор включает дополнительные элементы, например, в форме примесей, и в этом случае эти примеси, взятые вместе, предпочтительно имеют максимальную долю по массе в люминофоре, составляющую не более 0,1 промилле (частей на тысячу) или 10 ppm, частей на миллион.

По меньшей мере, в одном варианте осуществления люминофора, $x > 0,8$ или $x \geq 0,82$ или $x \geq 0,85$ или $x \geq 0,89$. Альтернативно или дополнительно, $x \leq 1$ или $x < 1$ или $x \leq 0,98$ или $x \leq 0,95$ или $x \leq 0,92$.

По меньшей мере, в одном варианте осуществления, доля занимаемых Sr узлов кристаллической решетки, которые заменены на Eu, составляет, по меньшей мере, 0,01% или 0,1% или 0,35% или 0,5%. Альтернативно или дополнительно, эта доля составляет не более 10% или 5% или 3% или 2,2% или 1,8%.

По меньшей мере, в одном варианте осуществления, люминофор, в данных рентгеноструктурного анализа, показывает отражение, имеющее индексы Миллера $1\bar{2}1$, в том случае, когда в качестве базиса кристаллографической элементарной ячейки используют орторомбическое описание. Это утверждение включает в себя описания симметрии эквивалентных позиций, как например, 121 .

По меньшей мере, в одном варианте осуществления, предлагается люминофор, предназначенный для испускания красного света и, который предпочтительно возбуждается под действием голубого света и имеет общую эмпирическую формулу $Sr_xCa_{1-x}AlSiN_3:Eu$, где $0,8 < x \leq 1$. Доля занимаемых Sr узлов кристаллической решетки, составляющая от 0,1% до 5% включительно, заменена европием. В данных рентгеноструктурного анализа, люминофор в орторомбическом описании показывает отражение, имеющее индексы Миллера $1\bar{2}1$.

Люминофоры, которые могут возбуждаться в ультрафиолетовом спектральном диапазоне - голубом/зеленом спектральном диапазоне и, которые испускают красный свет, имеют большое значение для получения светоиспускающих диодов белого свечения. Особенно требуются люминофоры такого типа в случае светоиспускающих диодов, имеющих низкие цветовые температуры, называемых светоиспускающими диодами теплого белого свечения, и/или в случае светоиспускающих диодов, имеющих высокий показатель цветопередачи. Люминофоры такого типа также требуются во множестве других применений, например, для подсветки дисплея, которые называются применениями цвет-по-требованию, или еще для светоиспускающих диодов полного преобразования оранжевого и красного света. Также возможно применение в комбинации с органическим светоиспускающим диодом, OLED для краткости. Люминофор, описываемый здесь, может использоваться для таких применений.

По меньшей мере, в одном варианте осуществления, люминофор на порошковой дифрактограмме при облучении монохроматическим излучением $Cu-K_{\alpha 1}$ имеет отражение при угле 2θ от $36,7^\circ$ до $37,0^\circ$, в соответствии с композицией люминофора. Точное положение этого отражения зависит от параметра x в общей эмпирической формуле люминофора. Интенсивность этого отражения, а именно с учетом основного отражения, составляет предпочтительно, по меньшей мере, 0,3% или 0,5% и/или не более 10% или 8% или 5% или 4%.

По меньшей мере, в одном варианте осуществления, доминирующая длина волны люминофора составляет, по меньшей мере, 596 нм или 598 нм. Альтернативно или дополнительно, доминирующая длина волны составляет, по большей мере, 606 нм или 604 нм. Длина волны с максимальной интенсивностью соответствует, например, по меньшей мере, 605 нм или 610 нм и/или, по большей мере, 630 нм или 625 нм.

По меньшей мере, в одном варианте осуществления, люминофор имеет ширину спектральной линии на полувысоте, то есть, на уровне половины максимальной высоты, FWHM или, для краткости, полную ширину на полувысоте максимума, равную, по меньшей мере, 70 нм или 75 нм или 78 нм. Максимальная величина для этого спектрального диапазона составляет предпочтительно 90 нм или 87 нм или 84 нм или 82 нм.

По меньшей мере, в одном варианте осуществления, люминофор имеет максимум поглощения в голубой области спектра, в частности, относительный максимум

поглощения. Голубая область спектра конкретно относится к длинам волн, имеющим значение, по меньшей мере, 400 нм и/или не более 480 нм. Например, максимум кривой поглощения находится на уровне, по меньшей мере, 410 нм или 420 нм и/или не более 450 нм или 440 нм.

5 Вышеупомянутые значения, относящиеся к спектральным свойствам люминофора, в первую очередь, применяются при комнатной температуре, то есть, при приблизительно 300 К.

В дополнение к вышесказанному, точно определяется способ получения такого люминофора. Признаки люминофора, следовательно, также раскрываются в отношении
10 способа, и наоборот.

По меньшей мере, в одном варианте осуществления, способ имеет, по меньшей мере, следующие стадии, предпочтительно в указанной последовательности:

А) обеспечение реагентов в твердом состоянии для Sr, Al, Si и Eu и необязательно для Ca,

15 В) смешивание реагентов,

С) нагревание реагентов в образующей газ атмосфере до, по меньшей мере, 1500°C, и получение прокаленного осадка, и

Д) измельчение прокаленного осадка с получением люминофора.

По меньшей мере, в одном варианте осуществления способа, по меньшей мере, 20 стадию (С) или же все стадии осуществляют при атмосферном давлении. Конкретнее, способ в том случае не осуществляют в условиях высокого давления. Предпочтительно, атмосферное давление и/или общее давление находится в диапазоне от 0,9 бар до 1,5 бар или от 0,95 бар до 1,05 бар включительно.

Реагенты и источники, используемые для стронция, алюминия и/или кальция, могут 25 представлять собой соответствующие чистые металлы или же металлические сплавы с подходящими металлами. Используемые реагенты также могут представлять собой силициды, нитриды, оксинитриды, галогениды и/или оксиды этих металлов. Кроме того, можно использовать смеси этих соединений.

Реагенты или источники, используемые для кремния для получения люминофора, 30 могут представлять собой соединение кремния с металлом, нитрид кремния, силицид щелочноземельного металла, диимид кремния, или смесь этих соединений. Предпочтение отдают использованию нитридов кремния и/или соединений кремния с металлами.

Реагенты или источники, используемые для Eu, могут представлять собой 35 металлический европий, сплав европия, оксид европия, нитрид европия или галогенид европия. Таким же образом можно использовать смеси этих соединений. Предпочтение отдают использованию оксида европия в качестве реагента для европия.

По меньшей мере, в одном варианте осуществления, для улучшения степени кристалличности и/или для содействия росту кристаллов используют агент, понижающий 40 температуру плавления, и/или флюс. Для этой цели, предпочтительно применяют хлориды, фториды, галогениды и/или борсодержащие соединения используемых щелочноземельных металлов. Также могут быть использованы комбинации двух или более агентов, понижающих температуру плавления, или флюсов. Используемые агенты, понижающие температуру плавления, и/или флюсы представляют собой конкретно, по меньшей мере, одно из следующих веществ: LiF, LiCl, NaF, NaCl, SrCl₂, SrF₂, CaCl₂,
45 CaF₂, BaCl₂, BaF₂, NH₄Cl, NH₄F, KF, KCl, MgF₂, MgCl₂, AlF₃, H₃BO₃, B₂O₃, Li₂B₄O₇, NaBO₂, Na₂B₄O₇, LiBF₄.

По меньшей мере, в одном варианте осуществления, исходные вещества, конкретно

для Sr, Ca, Al и/или Si, а также Eu, взвешивают согласно общей эмпирической формуле люминофора. Включающие щелочноземельный металл компоненты также могут быть развешаны порциями с избытком, с тем чтобы компенсировать какие-либо потери на испарение, которые возникают во время синтеза.

5 По меньшей мере, в одном варианте осуществления, за стадией D) следует стадия E). На стадии E) люминофор подвергают дополнительному прокаливанию, что также может называться термообработкой. Прокаливание проводят, главным образом, при температуре, по меньшей мере, 1500°C и предпочтительно в атмосфере азота или в образующей газ атмосфере. Образующая газ среда относится к смеси N₂ и H₂.

10 Температура, равная, по меньшей мере, 1500°C, на стадиях C) и/или E) предпочтительно применяется в течение, по меньшей мере, четырех часов или шести часов. Например, на каждой из стадий C) и E), применяют температуру 1650° ± 50°C.

По меньшей мере, в одном варианте осуществления, реагенты смешивают в шаровой мельнице или в барабанном смесителе. В операции смешивания, может быть
15 преимущественным выбор таких условий, при которых в смесь подводится большое количество энергии, что будет приводить к дроблению реагентов. Получаемое в результате повышение однородности и реакционной способности смеси может оказывать положительное влияние на свойства образующегося при этом люминофора.

Путем контролируемого изменения объемной плотности или путем модифицирования
20 образования агломерированных частиц смеси реагентов, можно снизить образование вторичных фаз. Кроме того, могут оказаться затронутыми распределение частиц по размеру, морфология частиц и/или выход получающегося в результате люминофора. Особенно подходящими методами для целей настоящего изобретения являются операции просеивания через сито и гранулирования, включающие использование подходящих
25 добавок.

По меньшей мере, в одном варианте осуществления, выполняют закалку, конкретно в тигеле, изготовленном из нитрида вольфрама, молибдена или бора. Закалку предпочтительно осуществляют в герметичной печи в атмосфере азота или в атмосфере азота/водорода. Среда может быть текучей или стационарной. Кроме того, в печном
30 пространстве может присутствовать углерод в тонкоизмельченной форме. Также можно проводить много этапов закалки люминофора, с тем, чтобы улучшить степень кристалличности или распределение частиц по размеру. Дополнительными преимуществами могут быть более низкая плотность дефектов, сопутствующие тому улучшенные оптические свойства люминофора и/или более высокая стабильность
35 люминофора. Между этапами закалки, люминофор может быть обработан самыми разнообразными способами, или к люминофору могут быть добавлены вещества, такие как агенты, понижающие температуру плавления.

Для дробления люминофора, можно, например, использовать дробильную мельницу, мельницу с псевдоожиженным слоем или шаровую мельницу. В операции дробления,
40 необходимо надежно обеспечивать поддержание доли получаемых расколотых зерен кристаллов на минимальном уровне, поскольку они могут ухудшить оптические свойства люминофора.

Люминофор может быть дополнительно промыт. Для этой цели, люминофор может быть промыт водой или водными растворами кислот, такими как хлористоводородная кислота, азотная кислота, фтористоводородная кислота, серная кислота, органические
45 кислоты или их смесь. Люминофор может быть альтернативно или дополнительно промыт щелочью, такой как раствор гидроксида натрия, раствор гидроксида калия, водный раствор аммиака или их смеси. Альтернативно или дополнительно, возможна

промывка органическими растворителями, такими как ацетон, пропанол и/или фенол. Промывка предпочтительно следует после дробления.

По меньшей мере, в одном варианте осуществления, например, закалка, дополнительное прокаливание, дробление, просеивание через сито и/или промывка приводят в результате к удалению вторичных фаз, стеклофаз или другого загрязнения и, следовательно, к улучшению оптических свойств люминофора. С помощью такой обработки также можно селективно удалять или растворять небольшие частицы люминофора и оптимизировать распределение частиц по размеру соответственно применению. Кроме того, такая обработка может изменять поверхность частиц люминофора контролируемым образом, например, в результате удаления конкретных составляющих с поверхности частиц. Такая обработка, также в сочетании с последующей обработкой, может приводить к улучшенной стабильности люминофора.

Дополнительно точно описывается применение такого люминофора. Признаки, относящиеся к применению, следовательно, также раскрываются в отношении способа и люминофора, и наоборот.

По меньшей мере, в одном варианте осуществления, люминофор используют в светоиспускающем диоде. Светоиспускающий диод содержит, по меньшей мере, один полупроводниковый чип, который излучает в голубой спектральной области, в процессе работы. Люминофор располагают после относительно полупроводникового чипа на траектории луча.

Голубой свет, испускаемый полупроводниковым чипом, частично или полностью поглощается люминофором и преобразуется в красный свет. Возможно, что присутствуют дополнительные люминофоры, в частности, предназначенные для продуцирования зеленого и/или желтого света. Кроме того, светоиспускающий диод предпочтительно испускает смешанное излучение, включающее голубой свет от полупроводникового чипа и преобразованное излучение от люминофора, и также зеленый и/или желтый свет от дополнительного люминофора.

В дальнейшем в данном документе, приводят подробные разъяснения в отношении описываемого здесь люминофора посредством вариантов осуществления со ссылкой на чертежи. Одинаковые номера позиций показывают одинаковые элементы на отдельно взятых фигурах. Однако, чертежи сделаны не в масштабе; напротив, отдельные элементы могут быть показаны чрезмерно большим размером для лучшего понимания.

Фигуры показывают следующее:

фигура 74 показывает исходные массы для вариантов осуществления и для модификаций люминофоров, описываемых здесь, и цветовой локус, который они излучают,

фигуры 75-87 показывают схематическое представление свойств описываемых здесь люминофоров при возбуждении голубым светом,

фигуры 88-90 показывают данные рентгеноструктурного анализа описываемых здесь люминофоров,

фигура 91 показывает схему структуры описываемого здесь люминофора, и

фигура 92 отражает схему структуры модификации описываемого здесь люминофора.

Один вариант осуществления люминофора, описываемого здесь, может быть получен следующим образом:

Один вариант осуществления люминофора, описываемый в данном документе, может быть получен следующим образом:

Реагенты, используемые для синтеза люминофора с общей эмпирической формулой $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3\text{:Eu}$, представляют собой бинарные нитриды составляющих элементов,

то есть, Ca_3N_2 , Sr_3N_2 , AlN и Si_3N_4 . Поскольку они представляют собой высоко чувствительные к окислению и чувствительные к гидролизу вещества, то для манипулирования с ними применяют так называемый перчаточный бокс, где можно работать в атмосфере N_2 с содержанием $\text{O}_2 < 1$ ppm (миллионных долей) и $\text{H}_2\text{O} < 1$ ppm.

Кроме того, легирование посредством Eu^{2+} осуществляется с использованием Eu_2O_3 . Реагенты взвешивают так, чтобы выполнялось следующее атомное соотношение:

$\text{Ca}:\text{Sr}:\text{Al}:\text{Si}:\text{Eu}=(1-x):x:1:1:y$, где y соответствует степени легирования, то есть, доле занимаемых Sr узлов кристаллической решетки, которые замещены посредством Eu. К тому же, добавляют различные флюсы; см. таблицу на фигуре 74. Массу смеси реагентов увеличивают пропорционально до общей исходной массы 50-100 г с сохранением атомных соотношений, описываемых выше; см. таблицу на фигуре 74 также.

Смесь реагентов вводят в смесительный сосуд из PET вместе с шарами из ZrO_2 и смешивают на роликовом столе в перчаточном боксе в течение 6 часов. После этого, шары удаляют из смеси, и порошок перемещают в закрытый молибденовый тигель. Этот тигель помещают во внешний вольфрамовый тигель, полукруглую открытую вольфрамовую трубку, и переносят в трубчатую печь. В ходе непрерывной работы трубной печи через нее пропускают среду, образующую газ, с содержанием N_2 92,5% и содержанием H_2 7,5%, с расходом 3 л/мин. В трубной печи, смесь нагревают при скорости 250 К/час до 1650°C, выдерживают при этой температуре в течение 4 часов и затем охлаждают при скорости 250 К/час до 50°C. Образованный прокаленный осадок вынимают после охлаждения печи, измельчают с помощью дробильной мельницы и просеивают через сито, имеющее размер ячейки 31 мкм. Ситовая фракция < 31 мкм составляет используемый люминофор.

После просеивания через сито может необязательно следовать дополнительное прокаливание, закалка и/или операция промывки.

Иллюстративные исходные массы m в граммах (г) и получающиеся в результате цветовые координаты CIE x , CIE y цветового локуса, также называемые координатами цветности, с учетом спектра испускания конкретного люминофора, на стандартном цветовом графике цветового пространства CIE, при возбуждении голубым светом на длине волны 460 нм и при полном поглощении голубого света, представлены в таблице на фигуре 74. Для каждого из вариантов осуществления в таблице, $0,8 \leq x \leq 1$.

Фигуры 75-78 показывают свойства излучения, испускаемого люминофором.

Фигура 75 показывает спектры испускания, и фигура 76 показывает спектры отражения для люминофоров $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$. Длина волны λ нанесена в виде графика в зависимости от интенсивности I и отражательной способности R . Спектры испускания показывают неожиданно узкое спектральное излучение люминофора с $x=0,9$. Вместе с тем, люминофор с $x=0,9$ демонстрирует сильное поглощение; см. фигуру 3. Это поглощение, как обнаружено, соответствует приблизительно $1-R$.

Фигура 77 показывает зависимость полной ширины на полувысоте максимума FWHM спектра испускания от содержания Sr, то есть, параметра x в $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$. Вплоть до содержания Sr 80%, то есть, $x=0,8$, наблюдается очень небольшое изменение полной ширины на полувысоте максимума FWHM при повышении x . Неожиданно, начиная от содержания Sr >80% и далее, вдруг отмечают резкое уменьшение полной ширины на полувысоте максимума FWHM.

Фигура 78, аналогично фигуре 77, показывает полную ширину на полувысоте

максимума FWHM спектра в виде функции зависимости от параметра x . Также устанавливают доминирующую длину волны λ_{dom} спектра, испускаемого люминофором, и содержание Eu. Неожиданно, люминофор, имеющий 90% Sr, с сопоставимой доминирующей длиной волны λ_{dom} , имеет намного меньшее значение полной ширины на полувысоте максимума FWHM по сравнению с обычно применяемыми люминофорами, имеющими исключительно относительно низкое содержание Sr. Резкое снижение значения полной ширины на полувысоте максимума FWHM по сути не зависит от содержания Eu, используемого в образце.

Люминофор с $x \geq 0,8$, таким образом, показывает небольшую полную ширину на полувысоте максимума FWHM спектра испускания и очень высокую световую эффективность LER с одновременно высокой внутренней квантовой эффективностью QI и внешней квантовой эффективностью QE; см. таблицу на фигуре 79. Кроме того, устанавливают относительную яркость. Для вычисления внешней квантовой эффективности QE, используют среднее значение коэффициента отражения пределах диапазона от 450 нм до 470 нм; измерение проводят на таблетках из прессованного порошка при длине волны возбуждения 460 нм.

Фигура 80 показывает сравнение значения эффективности преобразования для различных светоиспускающих диодов, LEDs для краткости, теплого белого свечения. Смесь двух люминофоров используют в каждом случае, где люминофор зеленого свечения G остается тем же самым, а люминофор красного свечения меняют. На оси абсцисс отмечают тип люминофора красного свечения R. На оси ординат отмечают относительную эффективность E. Люминофоры возбуждают посредством полупроводникового чипа голубого свечения, имеющего доминирующую длину волны 446 нм.

Все смеси люминофоров корректируют с тем, чтобы достигнуть, на стандартном цветовом графике CIE, цветовой locus, близкий к планковскому (locусу излучения абсолютно черного тела), с коррелированной цветовой температурой CCT, равной приблизительно 2700 K. Измеренный показатель цветопередачи CRI для всех LEDs равен 80 ± 1 . Все использованные красные люминофоры R показывают сравнимую доминирующую длину волны приблизительно $600,5 \text{ нм} \pm 1 \text{ нм}$.

Дополнительные особенности смесей люминофора, которые приведены на фигуре 80, также могут быть обнаружены в таблице на фигуре 81. Кроме того, устанавливают относительную эффективность E, концентрацию люминофора с и соотношение V зеленого люминофора G и красного люминофора R.

Фигура 82 показывает сравнение эффективности преобразования и показателя цветопередачи для различных LEDs теплого белого свечения. В каждом случае, используют смесь двух люминофоров, где зеленый люминофор G сохраняют неизменным, а красный люминофор R варьируют, аналогично таблице на фигуре 81. Все смеси люминофоров корректируют таким образом, что достигается цветовой locus, близкий к планковскому (locусу излучения абсолютно черного тела), с коррелированной цветовой температурой CCT, равной приблизительно 2700 K. Эффективность преобразования E, относительная величина которой проиллюстрирована прямоугольником, для LED теплого белого свечения, содержащего новый люминофор с 90% Sr, показывает намного более высокое значение эффективности и одновременно улучшенный показатель цветопередачи CRI, отображенный символами в форме ромбов, в сравнении с LEDs, содержащими красный люминофор только с 80% Sr.

Дополнительные данные, относящиеся к измерениям LED, представленным на фигуре 82, могут быть обнаружены в таблице на фигуре 83, аналогично таблице на фигуре 81.

Эффективность E для LED теплого белого свечения, с коррелированной цветовой температурой CCT приблизительно 2700 К, содержащего новый красный люминофор с 90% Sr, здесь тоже отчетливо выше, и, кроме того, достигается повышенный показатель цветопередачи CRI.

- 5 Красные люминофоры, состоящие из системы на основе материала $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3\text{:Eu}$, подвергают испытанию на гидролиз, для того, чтобы оценить стабильность при старении люминофора с учетом влажности воздуха; см. фигуру 84. Для этой цели, порошки соответствующих люминофоров хранят при 130°C и при 100%-ной относительной
- 10 влажности воздуха в течение 40 часов. Относительное поглощение A люминофоров в голубой спектральной области от 450 нм до 470 нм измеряют как до этой обработки, так и после нее. Мерой стабильности люминофора в отношении гидролиза, то есть, разложения люминофора в присутствии воды, считают снижение способности поглощения в голубой спектральной области. При увеличении содержания Sr, первоначально отмечают значительное повышение чувствительности к гидролизу.
- 15 Неожиданно, однако, новый люминофор с 90% Sr является более стабильным в отношении гидролиза, чем люминофор с содержанием Sr только 80%.

Фигура 85 показывает характеристики температурного тушения для двух красных люминофоров в сравнении друг с другом. Два люминофора имеют цвет свечения с доминирующей длиной волны около 600 нм. Неожиданно, новый люминофор, имеющий

20 высокое содержание Sr, несмотря на более высокое содержание Eu, имеет меньшее снижение интенсивности испускания I при повышении температуры по сравнению с эталонным люминофором.

Фигура 86 иллюстрирует относительную интенсивность испускания I в виде функции зависимости от содержания Eu, взятого в качестве активатора. Содержание Eu приведено

25 здесь в %.

Что касается люминофоров, состоящих из системы $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}$, из литературы известно, что при повышении содержания активатора, особенно $>0,8\%$ Eu, эффективность преобразования стагнирует; см. таблицу 1 в EP 2135920 A1.

30 Неожиданно, новый люминофор с высоким содержанием Sr показывает другой характер поведения. При повышении содержания Eu, интенсивность испускания I , даже в случае содержания Eu $>1\%$, продолжает повышаться примерно линейным образом. Такое свойство предоставляет различные технические преимущества для применения, в частности, более низкое требуемое количество люминофора и возможность получения

35 цветowych локусов с большим значением CIE x .

Фигура 87 показывает зависимость доминирующей длины волны λ_{dom} излучения от содержания активатора x для нового люминофора $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3\text{:Eu}$ с $x=0,9$. При повышении содержания активатора, сигнал люминесценции сдвигается к большим значениям длин волн приблизительно линейным образом. Это обеспечивает, например,

40 повышение показателя цветопередачи CRI для LED теплого белого свечения; см. также варианты осуществления LED, соответствующие фигурам 80-82.

Фигура 88 показывает рентгеновскую порошковую дифрактограмму люминофора $\text{Sr}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{AlSiN}_3\text{:Eu}$, который получен с использованием описываемого здесь синтеза. Неожиданно, люминофор, полученный из нитрида Sr, нитрида Ca, AlN, Si_3N_4 и Eu_2O_3

45 при атмосферном давлении, состоит из чистой фазы по данным рентгеновской кристаллографии. Не наблюдаются отражения вторичных фаз, таких как AlN или $(\text{Sr,Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8$.

Фигура 89 показывает рентгеновские порошковые дифрактограммы люминофоров

$\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ с различными значениями x , которые получены посредством описываемого здесь синтеза. Начиная с уровня замещения $x > 0,8$ и далее, отмечается возникновение дополнительного отражения R при 2θ от $36,7^\circ$ до $37,0^\circ$. Это отражение не может быть объяснено структурной моделью известной системы $(\text{Sr,Ca})\text{AlSiN}_3$. Не представляется возможным присвоить отражение R каким-либо соединениям из баз данных.

В орторомбическом описании, это отражение R происходит от плоскости кристаллической решетки 121. Точное положение такого отражения зависит от уровня замещения x . Если отражение представляет собой отражение R от какой-нибудь неидентифицируемой посторонней фазы, то не такой сдвиг можно было бы ожидать.

Для того, чтобы описать структуру нового люминофора, рассматриваемого здесь, по порядку проводят следующие этапы. В таблице на фигуре 90 можно найти сводные данные результатов, важные значения R и фундаментальные уточненные параметры.

1) Уточнение по Ритвельду проводят с использованием известных фаз $\text{Sr}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{AlSiN}_3$ из ICSD (база данных неорганических кристаллических структур) 98-041-9410, AlN из ICSD 98-060-8626 и SrF_2 из ICSD 98-004-1402. Данные кристаллической структуры $\text{Sr}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{AlSiN}_3$ согласуются с данными для $\text{Ca}_{0,1}\text{Sr}_{0,89}\text{Eu}_{0,01}\text{AlSiN}_3$.

2) Все отражения подгоняют с помощью параметрической подгонки профиля, при равном значении FWHM для всех отражений. Любые отражения, которые относят к посторонним фазам, например, SrF_2 и AlN , исключают из поиска. Другие отражения используют для поиска параметра решетки. Этот поиск параметра решетки выявляет, что почти все отражения могут быть описаны с помощью исходной ячейки, но без учета несовпадения проявляемых сигналов для различных кристаллографических пространственных групп. По этой причине, на следующей стадии, уточнение по Ритвельду проводится на основе исходной структуры, но с переносом в пространственную группу $P1$.

3) Пробное уточнение экспериментальных данных проводят на основе структурной модели для $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3$, известной из литературы, за исключением того, что ее переносят в пространственную группу с более низкой симметрией $P1$; см. также предыдущую стадию 2. Такое уточнение сходится подобным образом, но не позволяет объяснить наблюдаемое отражение R .

4) Для того, чтобы объяснить дополнительные наблюдаемые отражения, предлагают новую структурную модель, отличающуюся от известной структуры CaAlSiN_3 . Новая структурная модель люминофора, рассматриваемого здесь, явным образом отличается от уже известной структуры CaAlSiN_3 . В кристаллографическом смысле, она представляет собой вариант сверхструктуры. Эта структура, строго говоря, может быть получена из структуры CaAlSiN_3 в результате снижения симметрии. В структурной модели, таким образом полученной для нового люминофора, существует хорошее объяснение и описание, по меньшей мере, одного дополнительно наблюдаемого отражения R .

Такая структурная модель нового люминофора отличается от структурной модели из освещенного выше этапа 3). На этапе 3), известная структурная модель CaAlSiN_3 всего лишь описывается в альтернативной пространственной группе с более низкой симметрией. Только в результате данного введения новой структурной модели, отличающейся от CaAlSiN_3 , можно получить хорошее описание возможных экспериментально наблюдаемых отражений, в частности, нового отражения R .

Для этой цели, необходимо конкретно разделить положение, имеющее смешанное заполнение Sr/Ca, которое имеет смешанное заполнение в исходной пространственной группе $Cmc2_1$ и описывает четыре атома щелочноземельных металлов одновременно ввиду симметрии, на четыре отдельно взятые положения. В модели обычно

применяемого люминофора, все четыре положения имеют смешанные заполнения Sr и Ca. В модели нового люминофора, три положения заполнены только посредством Sr, и только одно из этих положений имеет смешанное заполнение как посредством Sr, так и посредством Ca.

Новое показанное отражение R, таким образом, соответствует отражению суперструктуры, которое может быть описано в P1, а не в $Cmc2_1$, поскольку оно не совпадает с возможными сигналами для этой пространственной группы.

Отмеченное уточнение данных порошковой рентгеновской дифракции, на основе известной структурной модели в пространственной группе $Cmc2_1$, приводит к критериям соответствия, указанным в первой колонке на фигуре 17, которая относится вышеупомянутому этапу 1. Альтернативное описание той же самой известной структурной модели в пространственной группе с более низкой симметрией P1, приводит к сопоставимым критериям соответствия, приведенным в третьей колонке на фигуре 90, которая относится к вышеупомянутому этапу 3. Только с использованием описания на основе новой структурной модели, отличающейся от $CaAlSiN_3$, получают полное описание всех наблюдаемых отражений и, соответственно, значительно улучшенные критерии соответствия, которые относятся к вышеупомянутому этапу 4.

Фигура 91 показывает схематическое изображение в перспективе структурной модели нового люминофора с $x \geq 0,8$. Положения, показанные темным цветом, заполнены только посредством Sr. Положение, показанное белым цветом, имеет смешанное заполнение Ca/Sr.

В сравнении, вид в перспективе согласно фигуре 92 иллюстрирует структуру люминофора $CaAlSiN_3$ с небольшим значением x в пространственной группе $Cmc2_1$.

Четыре положения, имеющие смешанное заполнение Ca/Sr, показаны темным цветом.

Новый люминофор, описываемый здесь, предоставляет следующие конкретные преимущества:

- меньшую полную ширину на полувысоте максимума спектра испускания, сопутствующую более высокой световой эффективности при одинаковой доминирующей длине волны,

- возможность получения более высоких концентраций активатора Eu на уровне $>0,8\%$ при одновременно высокой квантовой эффективности и эффективности преобразования, что сопутствует более низкому потреблению люминофора в LED-применениях и более простой перерабатываемости,

- улучшенную стабильность при старении по отношению к влажности в сравнении с обычно применяемой системой $(Sr,Ca)AlSiN_3:Eu$, имеющей низкое содержание Sr, и

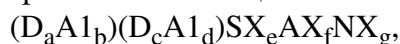
- улучшение термической стабильности.

Изобретение, описываемое в данном документе, не ограничивается этим описанием со ссылкой на варианты осуществления. Напротив, изобретение охватывает каждый новый признак и каждую комбинацию признаков, при этом конкретно включает каждую комбинацию признаков в пункты формулы, даже если этот признак или эта комбинация сам/сама по себе не указан(а) явным образом в пунктах формулы или в вариантах осуществления.

Предпочтительные варианты осуществления изобретения

1. Люминофор, включающий неорганическое вещество, которое включает, в свою композицию, по меньшей мере, элемент D, элемент A1, элемент AX, элемент SX и элемент NX (где D представляет собой один, два или более элементов из группы, включающей в себя Mn, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, щелочные металлы (Li, Na, K, Rb, Cs) и Yb, A1 представляет собой один, два или более элементов из группы двухвалентных металлов, не включенных в D, SX представляет собой один, два или более элементов из группы четырехвалентных металлов, AX представляет собой один, два или более элементов из группы трехвалентных металлов, и NX представляет собой один, два или более элементов из группы, включающей O, N, S, C, Cl, F), и имеет такую же кристаллическую структуру как $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6$.

2. Люминофор согласно предшествующему варианту осуществления, где неорганическое вещество описано следующей общей формулой:



где $a+b \leq 1$ и $c+d \leq 1$, и, где параметры a, b, c, d, e, f и g удовлетворяют следующим условиям:

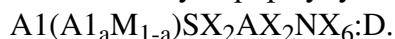
$0 \leq a \leq 0,5$; $0 \leq c \leq 0,5$; $0 \leq b \leq 1$; $0 \leq d \leq 1$; $a+c > 0$; $b+d < 2$; $0,1 \leq e \leq 8$; $0,1 \leq f \leq 16$; $0,8(f+4/3e+2/3(b+d)) \leq g$; и $g \leq 1,2(f+4/3e+2/3(b+d))$, где a и c могут быть следующими: $0 \leq a \leq 0,1$ и $0 \leq c \leq 0,1$.

3. Люминофор, имеющий общую формулу:



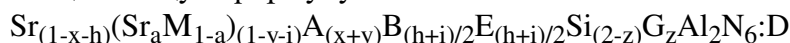
где M выбирают из Ca, Ba, Mg как таковых или в комбинации, A выбирают из двухвалентных металлов, отличных от M и D, B=трехвалентные металлы, E=одновалентные металлы, G=четыревалентные элементы и L=трехвалентные элементы.

4. Люминофор согласно любому из предшествующих вариантов осуществления, имеющий общую формулу:



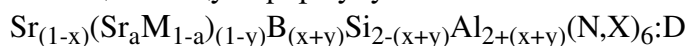
5. Люминофор согласно предшествующему варианту осуществления, где параметр a имеет значение от 0,6 до 1,0, или от 0,8 до 1,0.

6. Люминофор согласно любому из предшествующих вариантов осуществления, имеющий общую формулу:



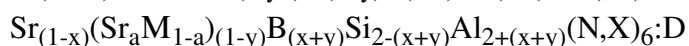
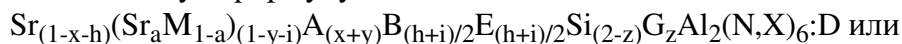
где M выбирают из Ca, Ba, Mg как таковых или в комбинации, A выбирают из двухвалентных металлов, отличных от M, например, Cu, Zn или их комбинаций, B=трехвалентные металлы, например, La, и E=одновалентные металлы, например, Li, где $0 \leq x+y \leq 0,4$, предпочтительно $0,04 \leq x+y \leq 0,3$ и $0 \leq h+i \leq 0,4$, предпочтительно $0,04 \leq h+i \leq 0,3$.

7. Люминофор согласно любому из предшествующих вариантов осуществления 1-5, имеющий общую формулу:



где B=трехвалентные металлы, например, La, и: $0 \leq x+y \leq 0,4$, предпочтительно $0,04 \leq x+y \leq 0,3$.

8. Люминофор согласно любому из предшествующих вариантов осуществления, имеющий общую формулу:



где M выбирают из Ca, Ba, Mg как таковых или в комбинации, A выбирают из

двухвалентных металлов, отличных от М, например, Cu, Zn или их комбинаций, В=трехвалентные металлы, например, La, и Е=одновалентные металлы, например, Li, где D=один, два или более элементов из группы, включающей Mn, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, щелочные металлы и Yb, предпочтительно выбираемый из Eu, Ce, Li, Mn и их комбинаций.

9. Люминофор согласно предшествующему варианту осуществления, где D=Eu и один или более щелочных металлов, предпочтительно Li.

10. Люминофор согласно любому из предшествующих вариантов осуществления, имеющий общую формулу: $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{M}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{D}$,

где М выбирают из группы, состоящей из Ca, Ba, Zn, Mg.

11. Люминофор согласно любому из предшествующих вариантов осуществления, имеющий формулу: $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{D}$,

где D представляет собой, по меньшей мере, один активирующий элемент, выбираемый из группы, включающей Mn, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, и Lu, каждый из них как таковой или в комбинации.

12. Люминофор согласно любому из предшествующих вариантов осуществления, где концентрация активирующего элемента находится в диапазоне от 0,1 мол.% до 20 мол.%, предпочтительно от 0,1 мол.% до 10 мол.%, или от 1 мол.% до 10 мол.%, в расчете на концентрацию щелочноземельных металлов.

13. Способ получения люминофора согласно любому из предшествующих вариантов осуществления,

включающий стадии:

А) обеспечения реагентов в твердом состоянии для Sr, Al, Si и Eu и необязательно для Ca, и необязательно реагентов для элементов А, В, Е, L и G,

В) смешения реагентов,

С) нагревания реагентов в атмосфере инертного газа, предпочтительно в атмосфере азота, или в образующей газ атмосфере до, по меньшей мере, 1500°C, и получения прокаленного осадка, и

Д) измельчения прокаленного осадка с получением люминофора.

14. Способ согласно предшествующему варианту осуществления, в котором реагент, используемый для Sr, Al и/или Ca, представляет собой чистый металл, металлический сплав, силицид, нитрид, гидрид, оксинитрид, оксид, галогенид или их смесь,

где реагент, используемый для Si, представляет собой соединение кремния с металлом, нитрид кремния, силицид щелочноземельного металла, диимид кремния, или их смесь, и,

где реагент, используемый для Eu, представляет собой, по меньшей мере, одно из следующих веществ: металлический европий, оксид европия, нитрид европия, гидрид европия, галогенид европия.

15. Способ согласно любому из вариантов осуществления 13 и 14, в котором, по меньшей мере, одно из следующих веществ добавляют в качестве агента, понижающего температуру плавления, и/или в качестве флюса на стадии С): 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 , $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, NaBO_2 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, LiBF_4 , NH_4HF_2 , NaBF_4 , KBF_4 и EuF_3 .

16. Способ согласно любому из вариантов осуществления 13-15, в котором, на стадии Е), которая следует за стадией Д), прокаливание люминофора проводят при температуре, по меньшей мере, 1500°C в образующей газ атмосфере.

17. Способ согласно любому из вариантов осуществления 13-16, в котором,

температуру, равную, по меньшей мере, 1500°C, поддерживают в течение, по меньшей мере, 2 часов на стадии С) и/или на стадии Е).

18. Способ согласно любому из вариантов осуществления 13-17, в котором, используемые реагенты представляют собой Ca_3N_2 , Sr_3N_2 , AlN , Si_3N_4 и Eu_2O_3 , и
5 необязательно Mn_2O_3 , Cu , Zn_3N_2 , La_2O_3 , $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и графит,

где реагенты взвешивают таким образом, чтобы выполнялось следующее атомное соотношение:

$\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Al}:\text{Si}:\text{Eu}=(1+a):(1-a):2:2:y$, где y соответствует доле узлов кристаллической решетки, занимаемых двухвалентными металлами, которые замещены посредством
10 Eu ,

где стадию В) проводят в атмосфере азота в отсутствии кислорода и воды,

где добавляемый флюс представляет собой AlF_3 , $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и/или LiBF_4 ,

где стадию С) проводят при температуре $1650^\circ\text{C} \pm 50^\circ\text{C}$ в атмосфере N_2/H_2 в течение,
15 по меньшей мере, 3 часов, и

где, по меньшей мере, стадию С) проводят при давлении от 0,9 бар до 1,5 бар включительно.

19. Применение люминофора согласно любому из вариантов осуществления 1-12 и 20-21 в светоиспускающем диоде,

20 где светоиспускающий диод включает, по меньшей мере, один полупроводниковый чип, который излучает голубой свет в процессе работы, с люминофором, расположенным после полупроводникового чипа на траектории луча.

20. Люминофор с общей эмпирической формулой

$\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{M}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{D}$, где M выбирают из группы, состоящей из Ca , Ba , Zn , Mg и/или
25 Li .

21. Люминофор согласно предшествующему варианту осуществления,

где D выбирают из Mn , Ce , Pr , Nd , Sm , Eu , Tb , Dy , Ho , Er , Tm и Yb , предпочтительно $\text{D}=\text{Ce}$ и Eu .

22. Осветительное устройство (30), включающее в себя:

30 - источник (35) излучения, который испускает первичное излучение в диапазоне длин волн от 300 нм до 570 нм,

- первый люминофор (40) согласно любому из предшествующих вариантов осуществления 1-12 и 20-21, который размещается на траектории луча от источника (35) первичного излучения и преобразует, по меньшей мере, часть первичного излучения
35 во вторичное излучение в диапазоне оранжевых - красных длин волн от 570 нм до 800 нм, предпочтительно от 580 нм до 700 нм, более предпочтительно от 590 нм до 650 нм.

23. Осветительное устройство (30) согласно предшествующему варианту осуществления, дополнительно включающее в себя:

40 - второй люминофор (45), который размещается на траектории луча от источника первичного излучения и имеет испускание, отличное от первого люминофора.

24. Осветительное устройство (30) согласно любому из предшествующих вариантов осуществления 22 и 23, дополнительно включающее в себя:

- второй люминофор (45), который размещается на траектории луча вторичного излучения и поглощает и преобразует, по меньшей мере, часть вторичного излучения.

45 25. Осветительное устройство (30) согласно любому из предшествующих вариантов осуществления 22-24,

- где второй люминофор включает элементы M , A , D , E , и X , где M означает один или более элементов, выбранных из группы, состоящей из: Mn , Ce , Pr , Nd , Sm , Eu , Tb ,

Dy, Ho, Er, Tm, и Yb, А означает один или более элементов, выбранных из группы, состоящей из элементов двухвалентных металлов, отличных от М, D означает один или более элементов, выбранных из группы, состоящей из элементов четырехвалентных металлов, Е означает один или более элементов, выбранных из группы, состоящей из элементов трехвалентных металлов, Х означает один или более элементов, выбранных из группы, состоящей из: О, N, и F, и, при этом имеет такую же кристаллическую структуру, что и CaAlSiN_3 .

26. Осветительное устройство (30) согласно любому из предшествующих вариантов осуществления 22-24, где второй люминофор имеет общую структурную формулу:



где Х=галогенид, N или двухвалентный элемент, D=трех- или четырехвалентный элемент, и RE=редкоземельные металлы в качестве активатора, в частности, церий с необязательной со-легирующей добавкой.

27. Осветительное устройство (30) согласно предшествующему варианту осуществления 22, подходящее для применений в осуществлении вспышки (импульсного освещения), имеющее

- второй люминофор с общей формулой



где Х=галогенид или двухвалентный элемент, D=трех- или четырехвалентный элемент, и RE=редкоземельные металлы в качестве активатора, в частности, церий с необязательной со-легирующей добавкой,

- где второй люминофор размещается на траектории луча от источника (35) первичного излучения.

28. Осветительное устройство (30) согласно предшествующему варианту осуществления, подходящее для применений в осуществлении вспышки (импульсного освещения),

- где второй люминофор имеет общую формулу $\text{Lu}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_5\text{O}_{12} \cdot \text{Ce}$ или $(\text{Lu}, \text{Y})_3(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_5\text{O}_{12} \cdot \text{Ce}$ с содержанием церия 0,5-5 мол.%, предпочтительно 0,5-2 мол.%, в

каждом случае в расчете на редкоземельные металлы, и с содержанием галлия x от 0 до 0,5, предпочтительно от 0,15 до 0,3.

29. Осветительное устройство (30) согласно предшествующему варианту осуществления 22, подходящее для применений в осуществлении вспышки (импульсного освещения),

- где второй люминофор имеет общую формулу $(\text{Gd}, \text{Y})_3(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_5(\text{O})_{12} \cdot \text{Ce}$ или $(\text{Tb}, \text{Y})_3(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_5(\text{O})_{12} \cdot \text{Ce}$ с содержанием церия 1,5-5 мол.%, предпочтительно 2,5-5 мол.%, и с содержанием галлия x, равным 0-0,5, предпочтительно x, равным 0-0,1.

30. Осветительное устройство (30) согласно любому из предшествующих вариантов осуществления 26-29, подходящее для применений в осуществлении вспышки (импульсного освещения),

- где дополнительно присутствует второй источник излучения, где люминофоры размещены на траектории его луча, которые преобразуют его первичное излучение во вторичное излучение, и

- где смешение вторичного излучения от первого и второго источников излучения дает в результате общее испускание излучения от осветительного устройства.

31. Осветительное устройство (30) согласно предшествующему варианту осуществления, подходящее для применений в осуществлении вспышки (импульсного освещения),

- где цветовой диапазон преобразованного излучения от второго источника излучения отличается от цветового диапазона преобразованного излучения от первого источника излучения.

32. Осветительное устройство (30) согласно предшествующему варианту осуществления, подходящее для применений в осуществлении вспышки (импульсного освещения),

- где первый и второй источники излучения могут работать на различных токах, и цветовой диапазон общего излучения при испускании от осветительного устройства может быть установлен с помощью различных токов для первого и второго источников излучения.

33. Осветительное устройство (30) согласно любому из предшествующих вариантов осуществления 31 и 32, подходящее для применений в осуществлении вспышки (импульсного освещения),

- где оптический элемент, в частности, линза, расположенный после люминофоров первого и второго источников излучения, смешивает вторичное излучение от первого и второго источников излучения с получением общего испускания излучения.

34. Осветительное устройство для получения белого света, имеющее показатель CRI ≥ 80 , согласно предшествующему варианту осуществления 22,

- где первый люминофор имеет общую формулу $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{D}$, где $0,7 \leq a$,

предпочтительно $0,8 \leq a$, более предпочтительно $0,84 \leq a$, и

- присутствующий второй люминофор представляет собой гранат с общей формулой $(\text{Gd}, \text{Lu}, \text{Y}; \text{Tb})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5(\text{O})_{12}:\text{RE}$

где RE=редкоземельный металл, предпочтительно Ce.

35. Осветительное устройство для получения белого света, имеющее показатель CRI ≥ 80 , согласно предшествующему варианту осуществления,

- где второй люминофор имеет общую формулу $\text{Y}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_5(\text{O})_{12}:\text{Ce}$, где доля Ga составляет $0,2 \leq x \leq 0,6$, предпочтительно $0,3 \leq x \leq 0,5$, более предпочтительно $0,35 \leq x \leq 0,45$.

36. Осветительное устройство для получения белого света, имеющее показатель CRI ≥ 90 , согласно варианту осуществления 22, где

- источник (35) излучения испускает первичное излучение в диапазоне длин волн от 430 нм до 470 нм, предпочтительно от 440 до 460 нм,

- присутствующий второй люминофор представляет собой гранат с общей формулой $(\text{Gd}, \text{Lu}, \text{Y}, \text{Tb})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5(\text{O})_{12}:\text{RE}$, предпочтительно $(\text{Lu}, \text{Y})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5(\text{O})_{12}:\text{RE}$, где RE=

редкоземельный металл, предпочтительно Ce.

37. Осветительное устройство для получения белого света, имеющее показатель CRI ≥ 90 , согласно предшествующему варианту осуществления, где

- металл M в первом люминофоре представляет собой Sr и Ca, и параметр a является следующим: $0,7 \leq a$, предпочтительно $0,8 \leq a$, более предпочтительно $0,84 \leq a$, и, где доля активатора D составляет $\geq 1,5\%$, предпочтительно $\geq 3,5\%$, более предпочтительно $\geq 4,5\%$.

38. Осветительное устройство согласно любому из вариантов осуществления 22-24,

- где второй люминофор выбирают, по меньшей мере, из одного люминофора, выбранного из группы следующих люминофоров:

- бета-SiAlON с общей формулой

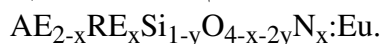
$\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}:\text{Eu}$ с $0 < z \leq 4$,

- полупроводниковых наноматериалов в качестве квантовых точек,

- нитридоортосиликатов с общей композицией

$\text{AE}_{2-x}\text{RE}_x\text{SiO}_{4-x}\text{N}_x:\text{Eu}$, где AE=Sr, Ca, Ba, Mg, RE=редкоземельные металлы, или с

общей композицией



39. Осветительное устройство согласно любому из вариантов осуществления 23 и 24, подходящее для применений в осуществлении подсветки,

- где первый люминофор имеет общую формулу $Sr(Sr_aCa_{1-a})Si_2Al_2N_6:D$, где $0,7 \leq a$, предпочтительно $0,8 \leq a$, более предпочтительно $0,84 \leq a$, и доля активатора D составляет ≥ 2 мол.%, предпочтительно ≥ 3 мол.%, более предпочтительно ≥ 4 мол.%, и
- второй люминофор имеет общую формулу $Y_3(Al_{1-x}Ga_x)_5O_{12}:Ce$ с $0,2 \leq x \leq 0,6$, предпочтительно $0,3 \leq x \leq 0,5$, более предпочтительно $0,3 \leq x \leq 0,45$, или $Lu_3(Al_{1-x}Ga_x)O_{12}:Ce$ с $0 \leq x \leq 0,6$, предпочтительно $0 \leq x \leq 0,4$, более предпочтительно $0 \leq x \leq 0,25$, с содержанием церия 0,5-5 мол.%, предпочтительно 0,5-3 мол.%, более предпочтительно 0,5-2,5 мол.%, в каждом случае в расчете на редкоземельные металлы.

40. Осветительное устройство согласно любому из вариантов осуществления 23 и 24, подходящее для применений в осуществлении подсветки,

- где первый люминофор имеет общую формулу $Sr(Sr_aCa_{1-a})Si_2Al_2N_6:D$, где $0,7 \leq a$, предпочтительно $0,8 \leq a$, более предпочтительно $0,84 \leq a$, и доля активатора D составляет ≥ 4 мол.%, предпочтительно ≥ 8 мол.%, более предпочтительно ≥ 10 мол.%, и
- где второй люминофор включает бета-SiAlON $Si_{6-x}Al_zO_yN_{8-y}:RE_z$, где $0 < x \leq 4$, $0 < y \leq 4$, $0 < z < 1$, и RE содержит один или более элементов, выбранных из редкоземельных металлов, предпочтительно, по меньшей мере, Eu и/или Yb.

41. Осветительное устройство согласно любому из вариантов осуществления 23 и 24, подходящее для применений в осуществлении подсветки,

- где первый люминофор имеет общую формулу $Sr(Sr_aCa_{1-a})Si_2Al_2N_6:D$, где $0,7 \leq a$, предпочтительно $0,8 \leq a$, более предпочтительно $0,84 \leq a$, и доля активатора D составляет ≥ 4 мол.%, предпочтительно ≥ 8 мол.%, более предпочтительно ≥ 10 мол.%, и
- второй люминофор имеет общую формулу $AE_{2-x}L_xSiO_{4-x}N_x:RE$ и/или $AE_{2-x}L_xSi_{1-y}O_{4-x-2y}N_x:RE$ и/или $AE_2SiO_4:RE$, где AE содержит один или более элементов, выбранных из Mg, Ca, Sr, Ba, и RE содержит один или более элементов, выбранных из редкоземельных металлов, предпочтительно, по меньшей мере, Eu, и L содержит один или более элементов, выбранных из редкоземельных металлов, отличных от RE, где $0 < x \leq 0,1$, предпочтительно $0,003 \leq x \leq 0,02$, и $0 < y \leq 0,1$, предпочтительно $0,002 \leq y \leq 0,02$.

42. Осветительное устройство согласно предшествующему варианту осуществления, подходящее для применений в осуществлении подсветки,

- где второй люминофор, в качестве AE, содержит, по меньшей мере, Sr и Ba, и соотношение Sr и Ba является следующим: $0,5 \leq Ba:Sr \leq 2$, предпочтительно $0,75 \leq Ba:Sr \leq 1,25$.

43. Осветительное устройство согласно любому из предшествующих вариантов осуществления 23 и 24, подходящее для применений в осуществлении подсветки,

- где первый люминофор имеет общую формулу $Sr(Sr_aCa_{1-a})Si_2Al_2N_6:D$, где $0,7 \leq a$, предпочтительно $0,8 \leq a$, более предпочтительно $0,84 \leq a$, и доля активатора D составляет ≥ 4 мол.%, предпочтительно ≥ 8 мол.%, более предпочтительно ≥ 10 мол.%, и
- где второй люминофор содержит квантовые точки в форме нанокристаллических материалов, включающих соединение группы II-VI и/или соединение группы III-V и/или соединение группы IV-VI и/или нанокристаллы металлов, которые при возбуждении первичным излучением, испускают вторичное излучение в зеленой - желтой спектральной области с пиковой длиной волны 500-560 нм, предпочтительно 510-550 нм, более

предпочтительно 520-540 нм.

44. Осветительное устройство согласно любому из предшествующих вариантов осуществления 23-43, где первый люминофор (40) является внедренным в первый матричный материал (50).

5 45. Осветительное устройство согласно предшествующему варианту осуществления, где первый матричный материал (50) выбирают из группы материалов, состоящей из: стекла, силикона, эпоксидной смолы, полисилазана, полиметакрилата и поликарбоната, и их комбинаций.

10 46. Осветительное устройство согласно любому из предшествующих вариантов осуществления 22-43,

- где первый и/или второй люминофор имеет форму частиц и имеет медианный размер частиц от 5 до 30 мкм.

15 47. Осветительное устройство согласно любому из предшествующих вариантов осуществления 22-43, где первый и/или второй люминофор (40) имеет форму керамического элемента преобразователя.

48. Осветительное устройство согласно любому из предшествующих вариантов осуществления 23-43, где второй люминофор (45) является внедренным во второй матричный материал (55).

20 49. Осветительное устройство согласно любому из предшествующих вариантов осуществления 23-43, где первый люминофор (40) и второй люминофор (45) подвергнуты смешению друг с другом.

50. Осветительное устройство согласно любому из предшествующих вариантов осуществления 22-49, где первый люминофор (40) и/или второй люминофор (45) находятся на расстоянии от источника излучения.

25 51. Осветительное устройство согласно любому из предшествующих вариантов осуществления 22-50, где источник излучения включает в себя LED (светоиспускающий диод), OLED (органический светодиод) или лазер.

30 52. Осветительное устройство согласно любому из предшествующих вариантов осуществления 22-51, где дополнительно присутствует/-ют фильтр или частицы фильтра, который(-ые) поглощает(-ют) вторичное излучение.

53. Люминофор для испускания красного света, имеющий общую эмпирическую формулу $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$

где $0,8 < x \leq 1$,

35 где 0,1%-5% включительно узлов кристаллической решетки, занимаемых Sr, Ca и/или Sr/Ca, заменено посредством Eu, и, где, по данным рентгеноструктурного анализа, люминофор в орторомбическом описании показывает отражение (R), имеющее индексы Миллера $1\bar{2}1$.

54. Люминофор согласно предшествующему варианту осуществления,

где $0,85 < x \leq 0,95$, и

40 где 0,35%-2,2% включительно узлов кристаллической решетки, занимаемых Sr, заменено посредством Eu.

55. Люминофор согласно любому из предшествующих вариантов осуществления 53 и 54,

45 который показывает, на порошковой дифрактограмме при облучении монохроматическим излучением $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$, отражение (R), имеющее индексы Миллера $1\bar{2}1$ при угле 2θ от $36,7^\circ$ до $37,0^\circ$.

56. Люминофор согласно предшествующему варианту осуществления, в котором отражение (R), с учетом основного отражения, показывает интенсивность от 0,3% до

8% включительно.

57. Люминофор согласно любому из предшествующих вариантов осуществления 53-56,

который имеет доминирующую длину волны от 596 нм до 606 нм включительно, где полная ширина спектра излучения, испускаемого люминофором, на полувывоте максимума составляет от 75 нм до 87 нм включительно, и

где люминофор имеет относительный максимум поглощения в диапазоне длин волн от 410 нм до 450 нм включительно и может быть подвергнут стимулированию голубым светом для испускания излучения.

58. Способ получения люминофора согласно любому из предшествующих вариантов осуществления 53-57,

включающий в себя стадии:

A) обеспечения реагентов в твердом состоянии для Sr, Al, Si и Eu и необязательно для Ca,

B) смешения реагентов,

C) нагревания реагентов в атмосфере азота или в образующей газ атмосфере до, по меньшей мере, 1500°C, и получения прокаленного осадка, и

D) измельчения прокаленного осадка с получением люминофора.

59. Способ согласно предшествующему варианту осуществления, в котором реагент, используемый для Sr, Al и/или Ca, представляет собой чистый металл, металлический сплав, силицид, нитрид, оксинитрид, оксид, галогенид или их смесь,

где реагент, используемый для Si, представляет собой соединение кремния с металлом, нитрид кремния, силицид щелочноземельного металла, диимид кремния, или их смесь, и,

где реагент, используемый для Eu, представляет собой, по меньшей мере, одно из следующих веществ: металлический европий, оксид европия, нитрид европия, галогенид европия.

60. Способ согласно любому из вариантов осуществления 58 и 59,

в котором, по меньшей мере, одно из следующих веществ добавляют в качестве агента, понижающего температуру плавления, и/или в качестве флюса на стадии C): LiF, LiCl, NaF, NaCl, SrCl₂, SrF₂, CaCl₂, CaF₂, BaCl₂, BaF₂, NH₄Cl, NH₄F, KF, KCl, MgF₂, MgCl₂, AlF₃, H₃BO₃, B₂O₃, Li₂B₄O₇, NaBO₂, Na₂B₄O₇, LiBF₄.

61. Способ согласно любому из вариантов осуществления 58-60, в котором, на стадии E), которая следует за стадией D), прокалывание люминофора проводят при температуре, по меньшей мере, 1500°C в образующей газ атмосфере.

62. Способ согласно любому из вариантов осуществления 58-61, в котором, температуру, равную, по меньшей мере, 1500°C, поддерживают в течение, по меньшей мере, 2 часов на стадии C) и/или на стадии E).

63. Способ согласно любому из вариантов осуществления 58-62, в котором, используемые реагенты представляют собой Ca₃N₂, Sr₃N₂, AlN, Si₃N₄ и Eu₂O₃,

где реагенты взвешивают таким образом, чтобы выполнялось следующее атомное соотношение:

Ca:Sr:Al:Si:Eu=(1-x):x:1:3:y, где y соответствует доле занятых Sr узлов кристаллической решетки, которые заменены посредством Eu,

где стадию B) проводят в атмосфере азота в отсутствии кислорода и воды,

где добавляемый флюс представляет собой AlF₃, Li₂B₄O₇ и/или LiBF₄,

где стадию C) проводят при температуре 1650°C ±50°C в атмосфере N₂/H₂ в течение,

по меньшей мере, 3 часов, и

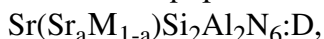
где, по меньшей мере, стадию С) проводят при давлении от 0,9 бар до 1,5 бар включительно.

64. Применение люминофора согласно любому из вариантов осуществления 53-57 в светоиспускающем диоде,

где светоиспускающий диод включает, по меньшей мере, один полупроводниковый чип, который излучает голубой свет в процессе работы, с люминофором, расположенным после полупроводникового чипа на траектории луча.

(57) Формула изобретения

1. Люминофор с общей формулой



где М выбирают из группы, состоящей из Ca, Ba, Zn, Mg и/или Li,

D выбирают из группы, включающей Mn, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm и Yb, предпочтительно D = Ce и Eu,

параметр а имеет значение от 0,6 до 1,0 и при этом люминофор кристаллизуется в пространственных группах P1, P2, P1̄ или P2₁.

2. Люминофор по п.1, в котором параметр а имеет значение от 0,8 до 1,0.

3. Люминофор по п. 1 или 2, где концентрация D находится в диапазоне от 0,1 до 20 мол.%, предпочтительно от 0,1 до 10 мол.% или от 1 до 10 мол.%, в расчете на концентрацию щелочноземельных металлов.

4. Способ получения люминофора по одному из предшествующих пунктов, включающий в себя стадии:

А) обеспечения реагентов в твердом состоянии для Sr, Al, Si и Eu и необязательно для Ca,

В) смешения реагентов,

С) нагревания реагентов в среде инертного газа или в образующей газ атмосфере до по меньшей мере 1500°C и получения прокаленного кека и

Д) измельчения прокаленного кека с получением люминофора.

5. Способ по п.4, в котором в качестве инертного газа используют азот.

6. Люминофор для испускания красного света, имеющий общую эмпирическую формулу $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$,

где $0,8 < x \leq 1$,

где от 0,1 до 5% включительно узлов кристаллической решетки, занимаемых Sr, Ca и/или Sr/Ca, заменено посредством Eu и где, по данным рентгеноструктурного анализа, люминофор в орторомбическом описании показывает отражение (R), имеющее индексы Миллера $1\bar{2}1$.

7. Люминофор по предшествующему пункту,

где $0,85 \leq x \leq 0,95$ и

где от 0,35 до 2,2% включительно узлов кристаллической решетки, занимаемых Sr, заменено посредством Eu.

8. Люминофор по любому из предшествующих пп. 6 и 7,

который показывает на порошковой дифрактограмме при облучении монохроматическим излучением Cu-K_{α1} отражение (R), имеющее индексы Миллера $1\bar{2}1$ при угле 2θ от 36,7 до 37,0°.

9. Люминофор по предшествующему пункту, в котором отражение (R), с учетом основного отражения, показывает интенсивность от 0,3 до 8% включительно.

10. Люминофор по п. 6 или 7,
который имеет доминирующую длину волны от 596 до 606 нм включительно,
где полная ширина спектра излучения, испускаемого люминофором, на полувывоте
максимума составляет от 75 до 87 нм включительно и

5 где люминофор имеет относительный максимум поглощения в диапазоне длин волн
от 410 до 450 нм включительно и может быть подвергнут стимулированию голубым
светом для испускания излучения.

11. Способ получения люминофора по любому из предшествующих пп. 6-10,
включающий в себя стадии:

10 А) обеспечения реагентов в твердом состоянии для Sr, Al, Si и Eu и необязательно
для Ca,

В) смешения реагентов,

С) нагревания реагентов в атмосфере азота или в образующей газ атмосфере до, по
меньшей мере, 1500°C и получения прокаленного кека и

15 D) измельчения прокаленного кека с получением люминофора.

20

25

30

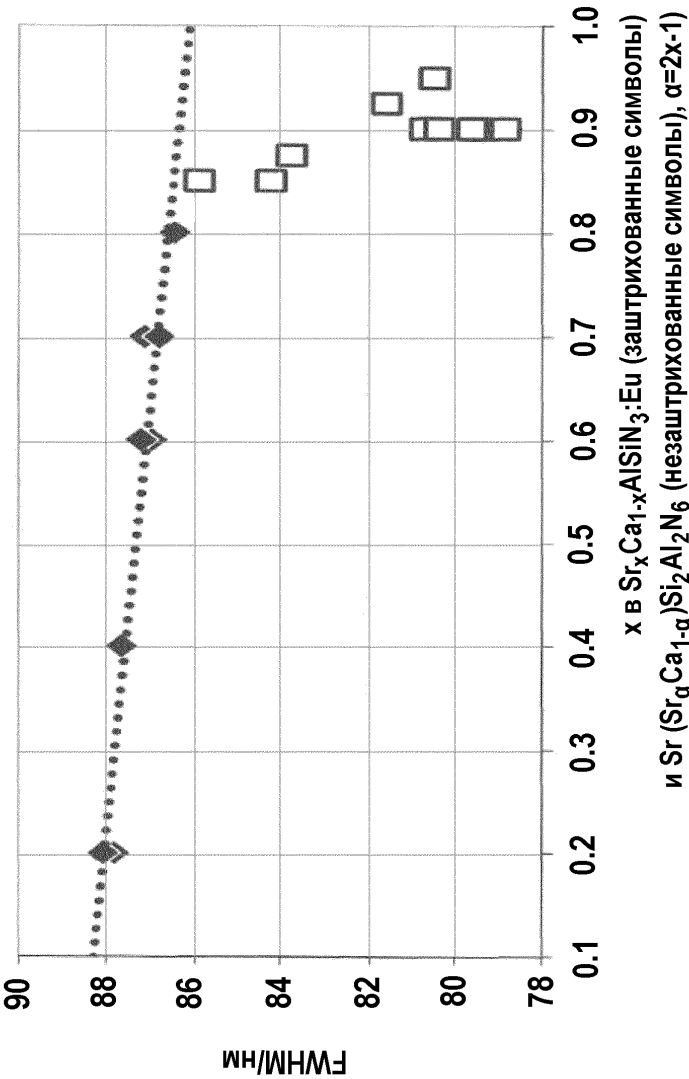
35

40

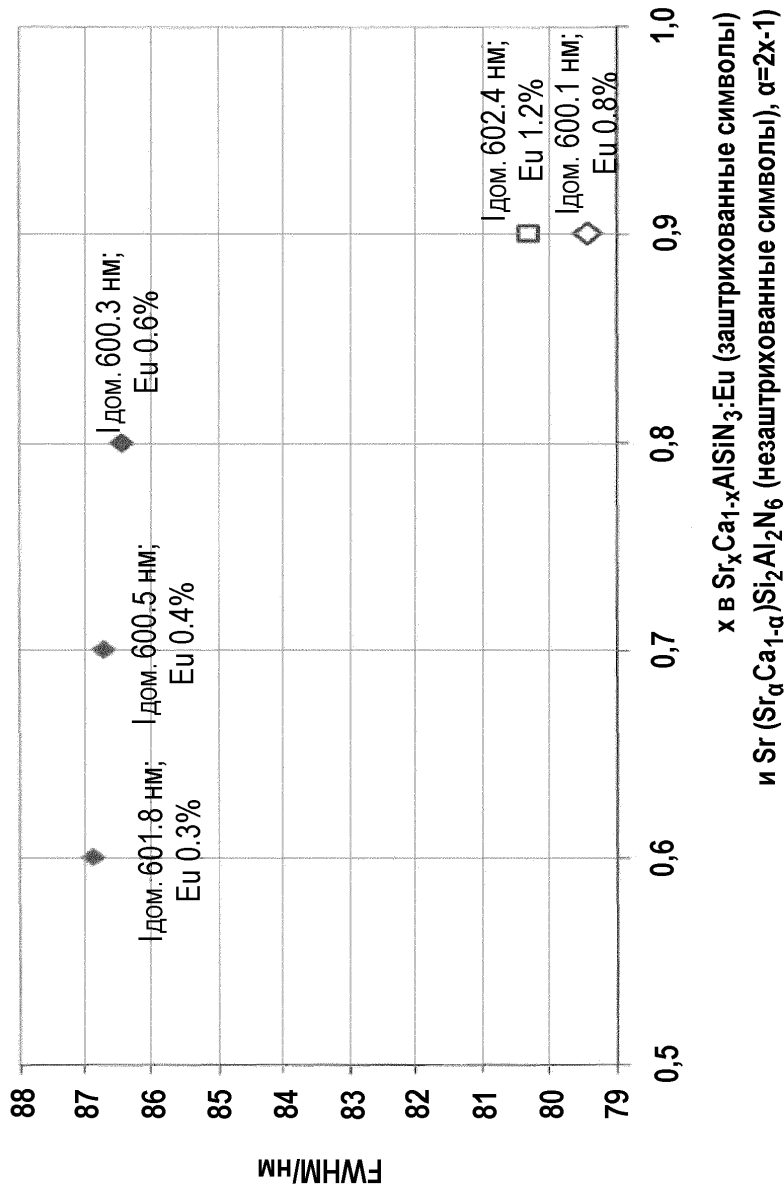
45

532899

1/163



ФИГ.1

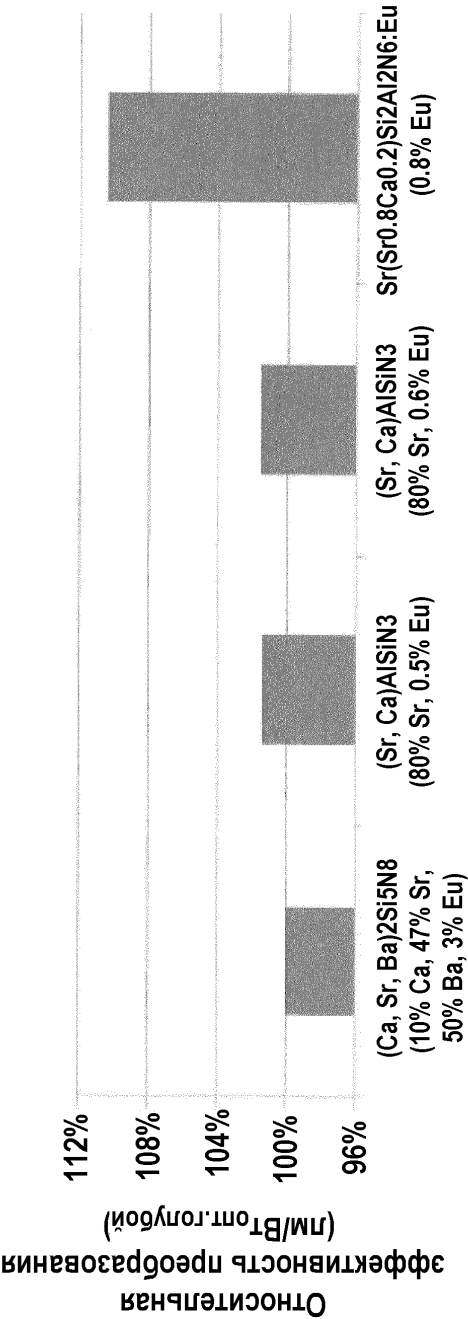


ФИГ.2

	x	y	λ _{дом./нм}	FWHM/нм	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 AlN 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 AlN ₆ :Eu (1.2%)	0.637	0.362	602,4	80,4	99%	113%	111%	126%

ФИГ.3

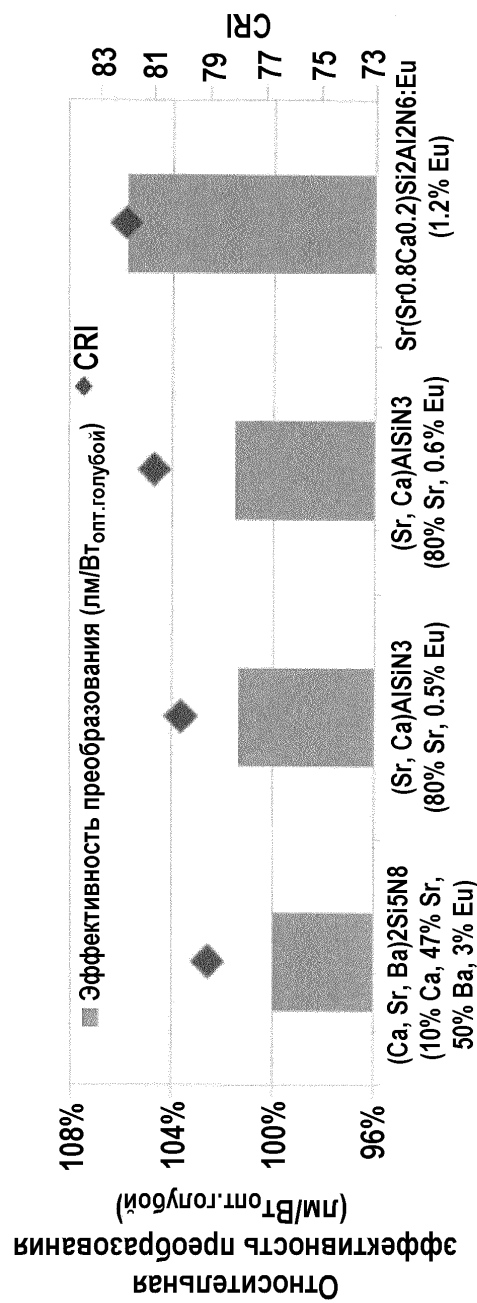
4/163



ФИГ.4

Пояснение	Голубой LED (λ _{дом/нм})	Атомный люминофор (красный)				Соотношение зеленого/красного				CRI	отн. эффект.
		Зеленый люминофор	Красный люминофор	люминофор	Концентрация люминофора	красный	CIE x	CIE y	CST/K		
Образец сравнительного примера 1	446	(Lu,Ce) ₃ (Al,Ga) ₅ O ₁₂ (25% Ga, 2.5% Ce)	(Ca,Sr,Ba) ₂ SiN ₅ (10% Ca, 47% Sr, 50% Ba, 3% Eu)	601,5	15,5%	4,45:1	0,461	0,408	2669	79	100,0%
Образец сравнительного примера 3	446	(Lu,Ce) ₃ (Al,Ga) ₅ O ₁₂ (25% Ga, 2.5% Ce)	(Sr,Ca)AlSiN ₃ (80% Sr, 0.5% Eu)	599,4	18,0%	2,5:1	0,459	0,416	2754	80	101,4%
Образец сравнительного примера 4	446	(Lu,Ce) ₃ (Al,Ga) ₅ O ₁₂ (25% Ga, 2.5% Ce)	(Sr,Ca)AlSiN ₃ (80% Sr, 0.6% Eu)	600,3	16,8%	2,6:1	0,461	0,408	2655	81	101,5%
Образец по изобретению примера 1	446	(Lu,Ce) ₃ (Al,Ga) ₅ O ₁₂ (25% Ga, 2.5% Ce)	Sr(Sr _{0,8} Ca _{0,2})Si ₂ Al ₁₂ N ₆ Eu (0.8% Eu)	600,1	16,7%	3,7:1	0,462	0,411	2681	79	110,4%

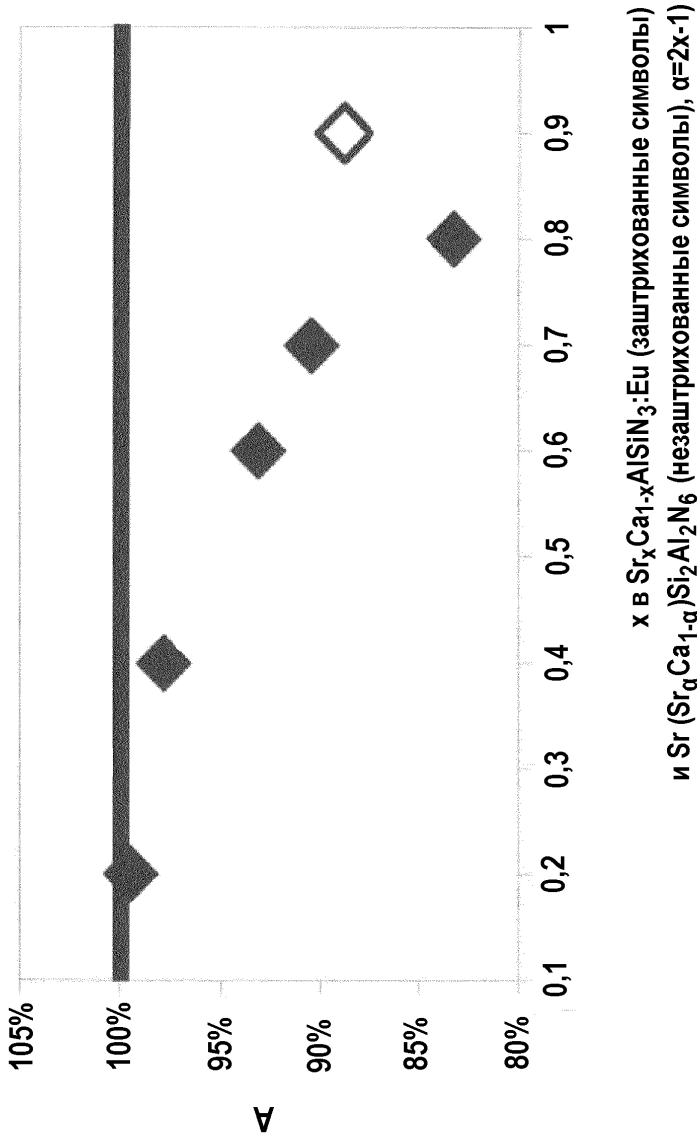
ФИГ.5



ФИГ.6

Пояснение	Голубой LED (λdom/нм)	Зеленый люминофор	Красный люминофор	Адом/нм (красный люмино- фор)	Концентрация люминофора	Соотношение		CCT/К	CRI	отн. эффект.	
						красный	зеленый/ красный				
Образец сравнительного примера 1	446	(Lu,Ce) ₃ (Al,Ga) ₅ O ₁₂ (25% Ga, 2.5% Ce)	(Ca,Sr,Ba) ₂ Si ₄ 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%
Образец сравнительного примера 3	446	(Lu,Ce) ₃ (Al,Ga) ₅ O ₁₂ (25% Ga, 2.5% Ce)	(Sr,Ca)AlSiN ₃ (80% Sr, 0.5% Eu)	599,4	18,0%	2.5:1	0,459	0,416	2754	80	101,4%
Образец сравнительного примера 4	446	(Lu,Ce) ₃ (Al,Ga) ₅ O ₁₂ (25% Ga, 2.5% Ce)	(Sr,Ca)AlSiN ₃ (80% Sr, 0.6% Eu)	600,3	16,8%	2.6:1	0,461	0,408	2655	81	101,5%
Образец по изобретению примера 2	446	(Lu,Ce) ₃ (Al,Ga) ₅ O ₁₂ (25% Ga, 2.5% Ce)	Sr(Sr _{0.9} Ca _{0.2})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%

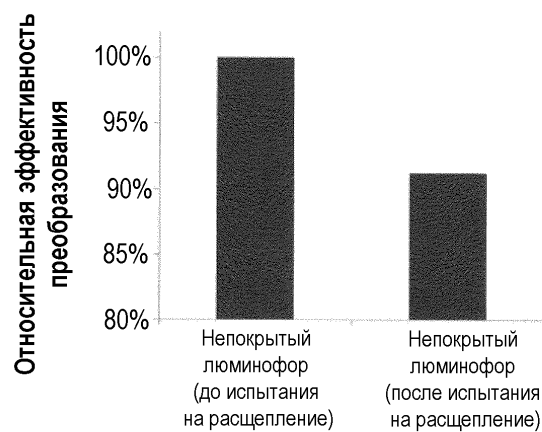
ФИГ.7



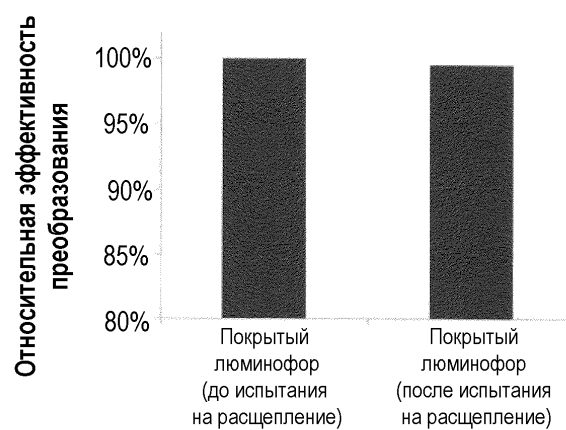
ФИГ.8

9/163

ФИГ.9



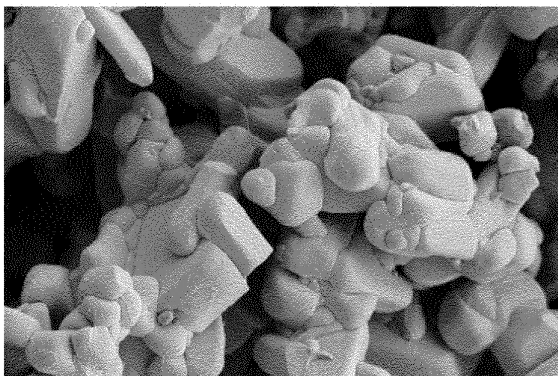
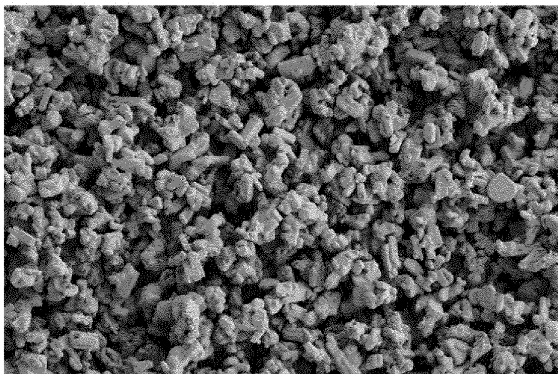
ФИГ.9a



ФИГ.9b

10/163

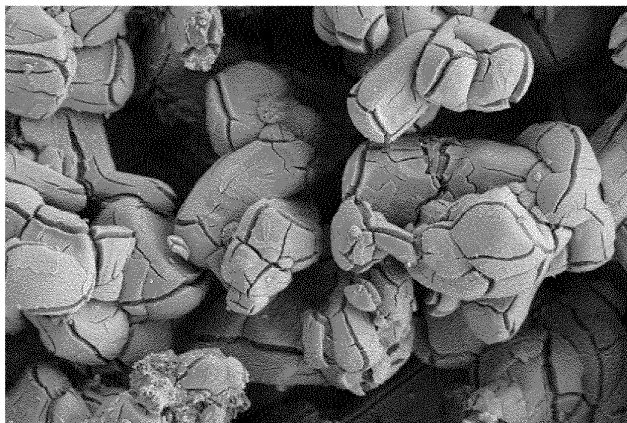
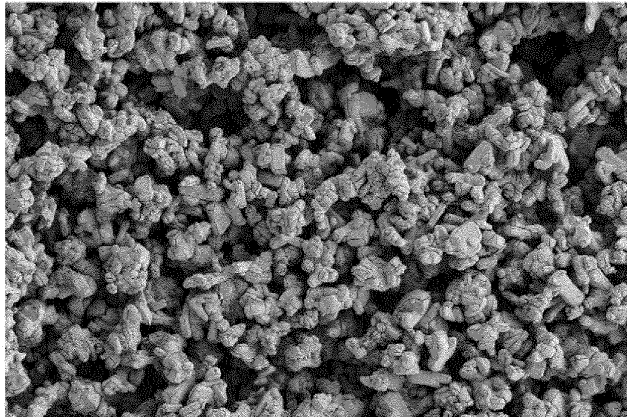
ФИГ.10а



Непокрытый люминофор
До испытания на расщепление

11/163

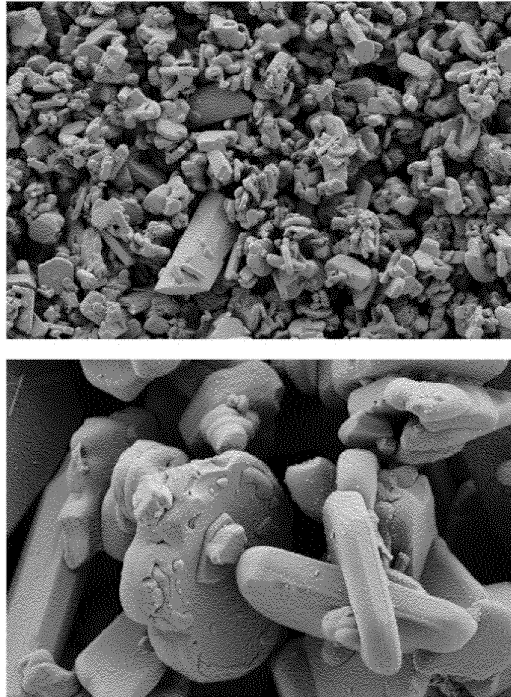
ФИГ.10b



Непокрытый люминофор
После испытания на расщепление

12/163

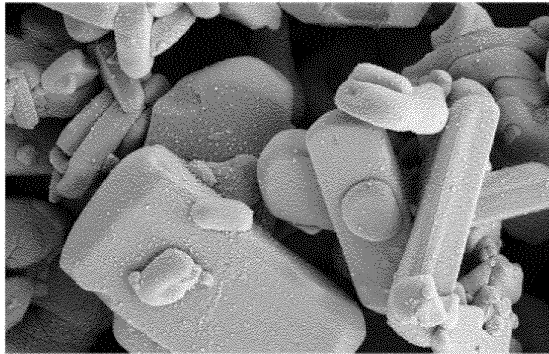
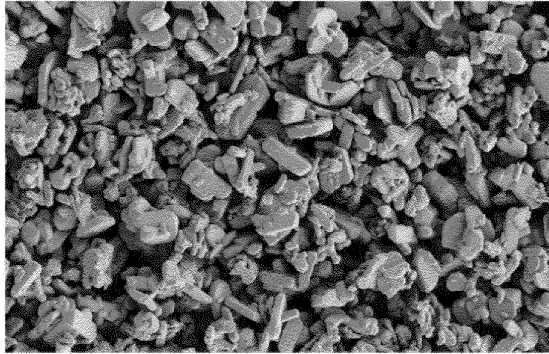
ФИГ.11а



Покрытый люминофор
До испытания на расщепление

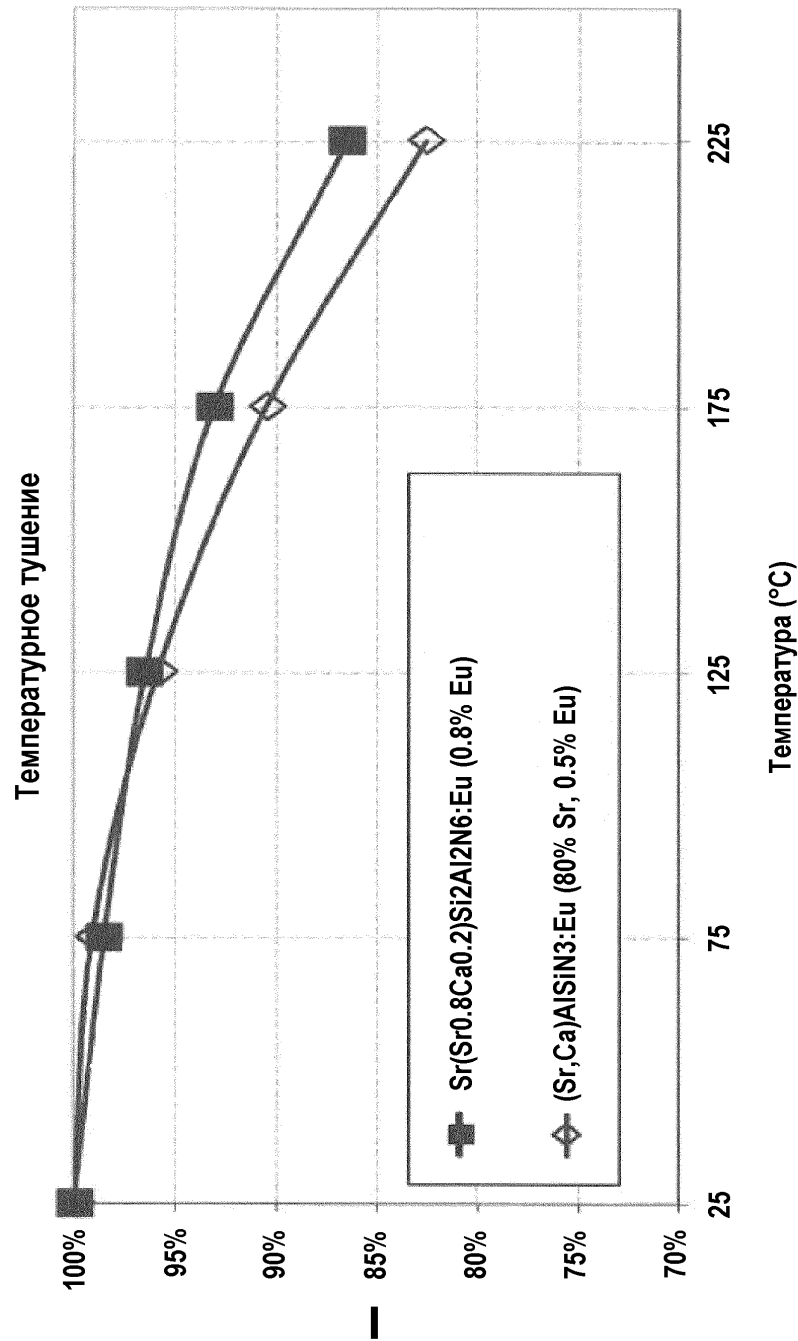
13/163

ФИГ.11b



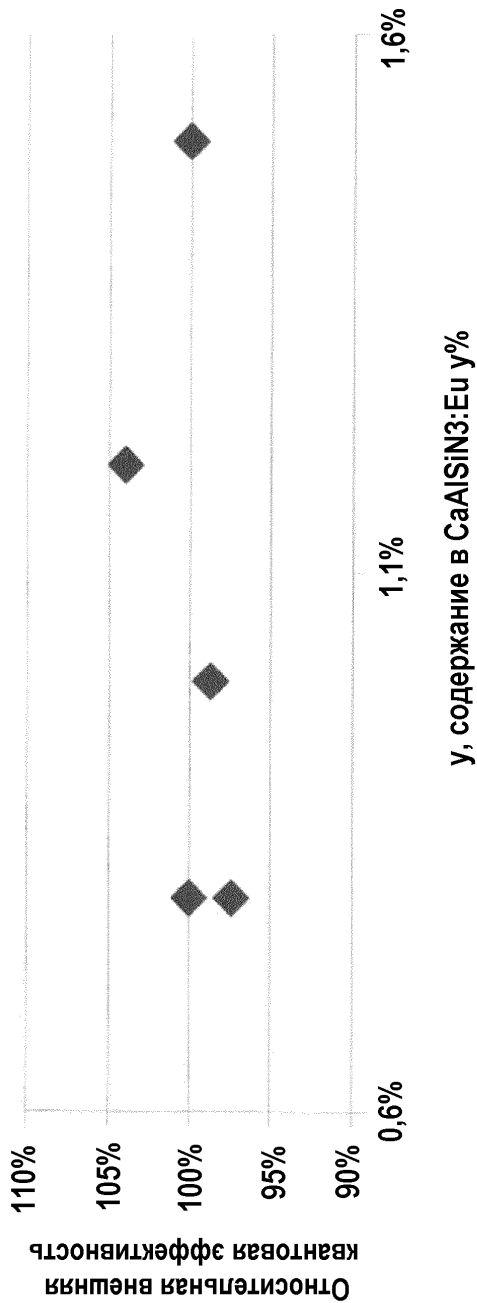
Покрытый люминофор
После испытания на расщепление

14/163

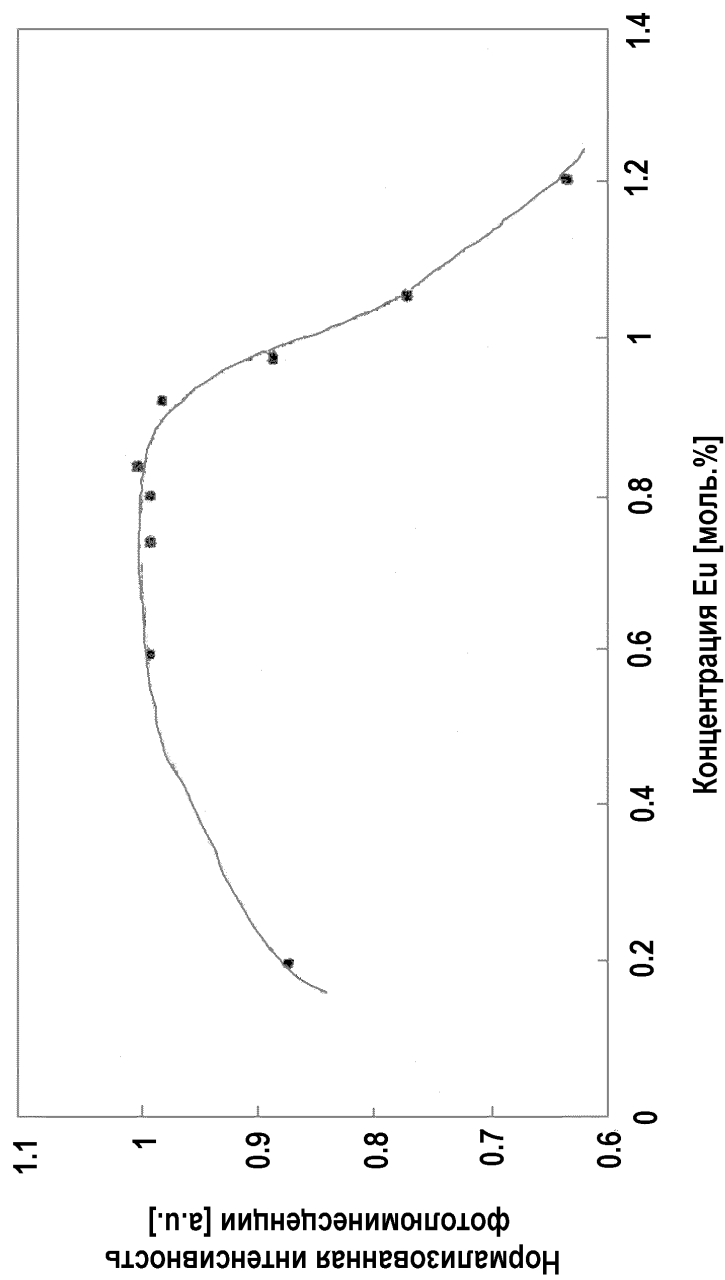


ФИГ.12

15/163

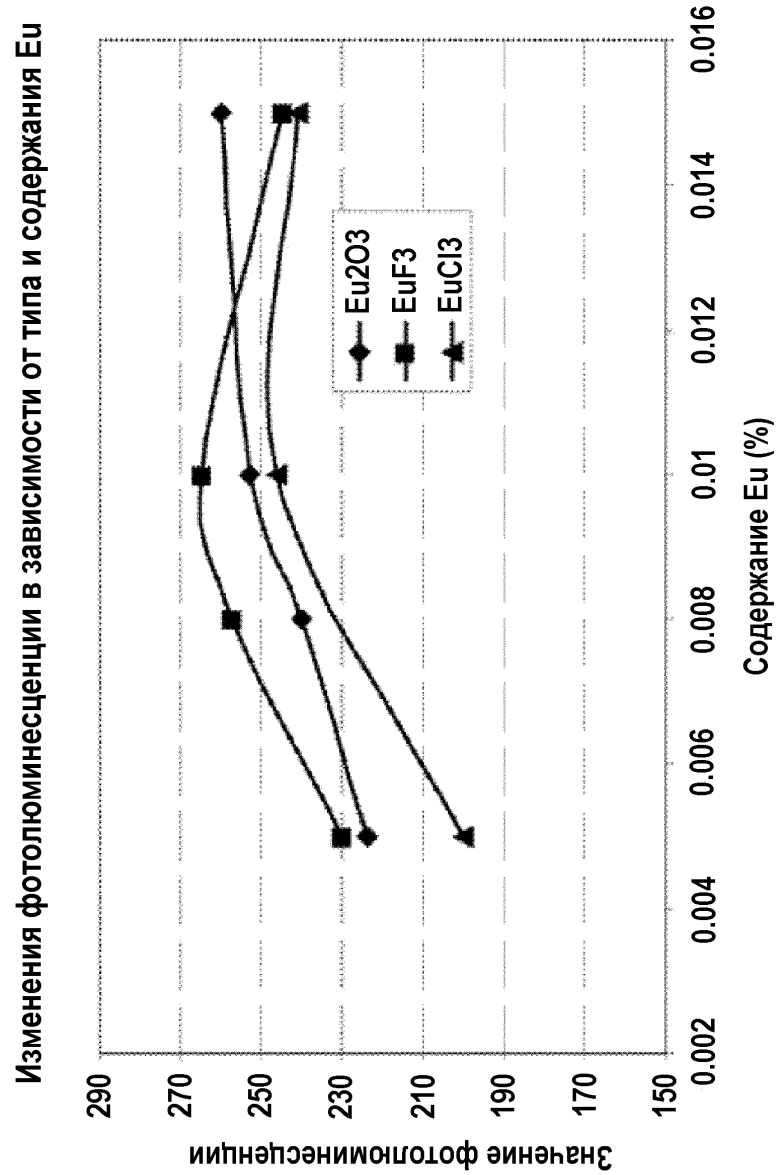


ФИГ.13

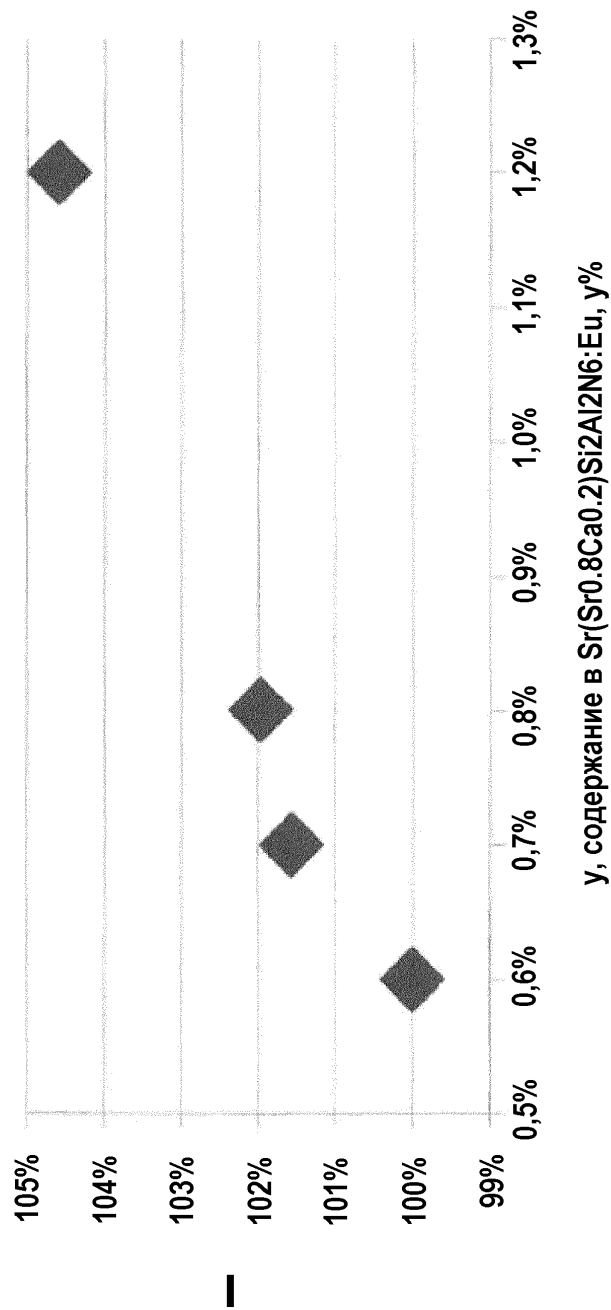


ФИГ.14

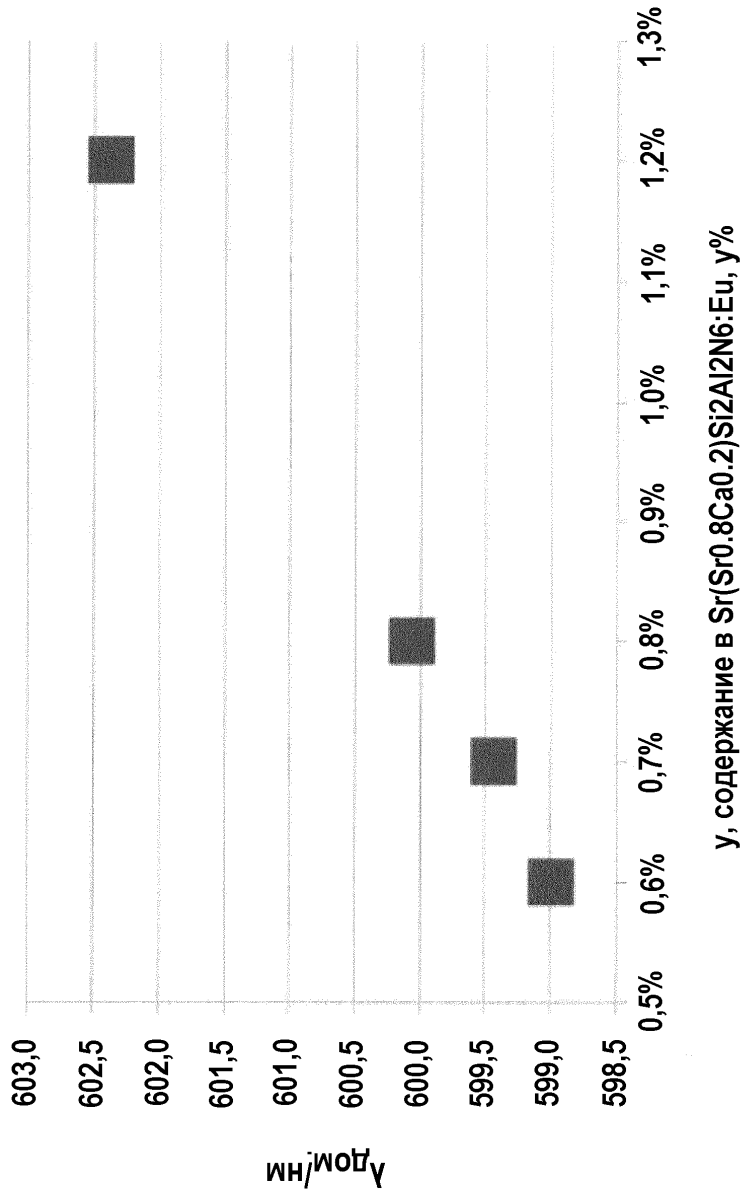
17/163



ФИГ.15

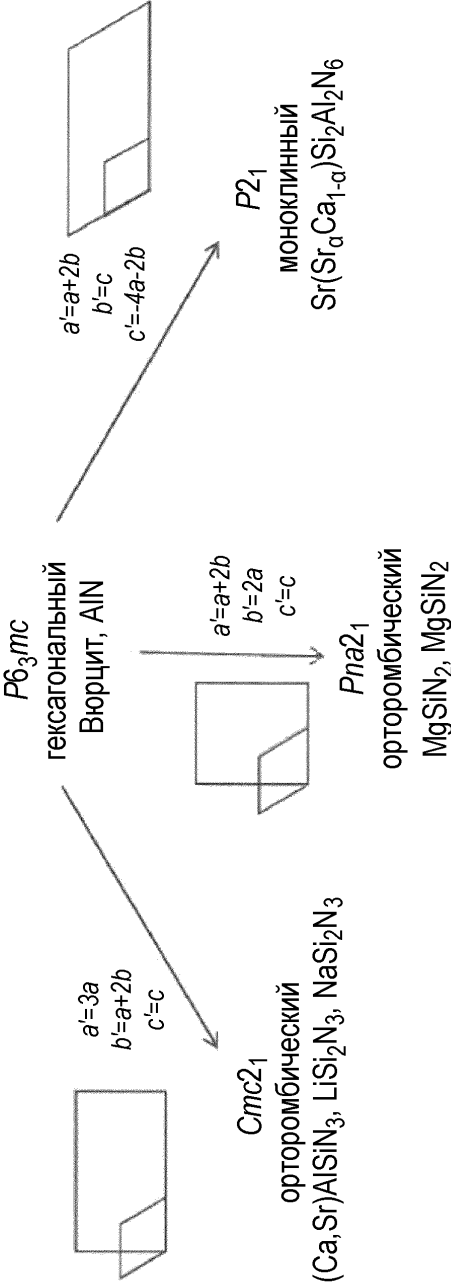


ФИГ. 16



у, содержание в $\text{Sr}(\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$, у%

ФИГ.17



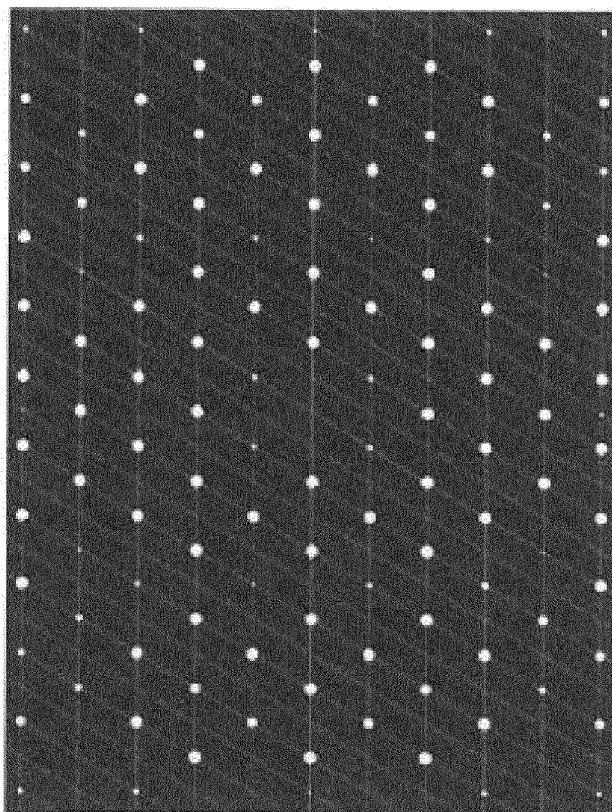
ФИГ.18

Структурные данные из базы данных ICSD; некоторые соединения в простейшей группе $Sm2_1$, все относятся к структурному типу $NaSiO_3$

Формула	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Библиографические данные
$Ca(Al_{0.54}Si_{1.38})N_3$	9.7558	5.6473	5.0524	Chem. Mater. (1,1989 -2008) 20, p6704 -p6714)
$(Ca_{0.98}Ce_{0.02}Li_{0.01})(Al_{0.6}Si_{1.3})N_3$	9.795	5.6465	5.0590	Chem. Mater. (1,1989 -2008) 20, p6704 -p6714)
$(Sr_{0.5}Ca_{0.8})(AlSi)N_3$	9.813	5.6667	5.08378	Journal of Alloys Compd. (2009), 475, p434 -439
$(Sr_{0.5}Ca_{0.5})(AlSi)N_3$	9.8297	5.6879	5.1085	Journal of Alloys Compd. (2009), 475, p434 -439
$(Sr_{0.885}Ca_{0.215})(AlSi)N_3$	9.8152	5.73644	5.14905	Journal of Alloys Compd. (2009), 475, p434 -439
$Li_{0.34}Ca_{0.66}Eu_{0.01}Al_{0.01}Si_{1.36}N_3$	9.2204	5.3107	4.7861	Journal of Sol. State Chem. (2009), 182 (2), p301 - 311
$Sr_{0.962}(AlSi)N_3$	9.8087	5.756	5.16614	Journal of Alloys Compd. (2009), 475, p434 -439
$(Sr_{0.99}Eu_{0.01})(AlSi)N_3$	9.843	5.7603	5.177	Journal of Sol. State Chem. (2009), 181 (8), p1848 - 1852

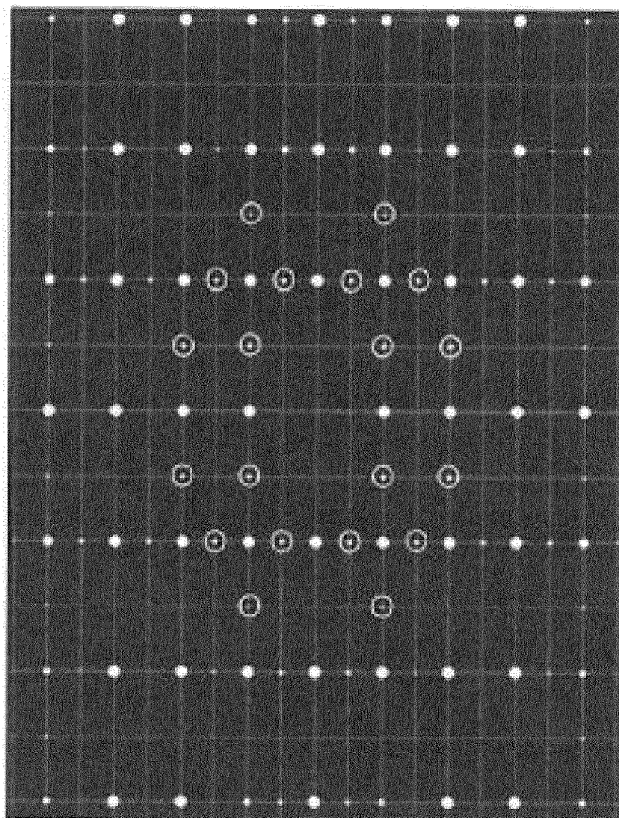
ФИГ. 19

22/163



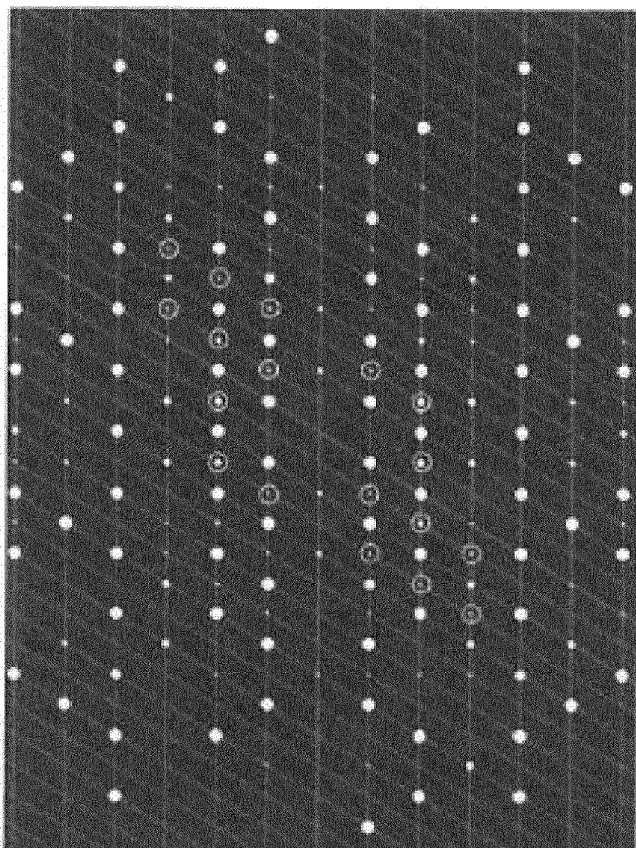
ФИГ. 20a

23/163



ФИГ. 20b

24/163



ФИГ. 20с

Результат обработки данных по дифрактометрии
монокристалла новой структуры $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6$

Подробные сведения обработки данных по рентгеновской кристаллографии	
Параметры решетки кристалла	
a	574.93(3) пм
b	516.35(3) пм
c	1138.1(2) пм
β	120.341(2) °
Количество формульных единиц	2
Излучение	Mo K_α , $\lambda = 71.073$ пм
Измеренные/независимые отражения	8331/ 2053
Измеренная зона обратного пространства	$-8 < h < 8; -7 < k < 8; -16 < l < 17$
$R_{\text{набл.}}/wR_{\text{набл.}}$	6.46%/11.38%
GoF	1.97

ФИГ.21

Расстояния в новой структуре
 $\text{Sr}(\text{Sr}_\alpha \text{Ca}_{1-\alpha})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6$

Важные межатомные расстояния в новой структуре $\text{Sr}(\text{Sr}_\alpha \text{Ca}_{1-\alpha})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6$									
Si1/Al1-	N1	175 пм	Si2/Al2-	N1	202 пм	Si3/Al3-	N1	169 пм	
	N2	181 пм		N2	176 пм		N3	194 пм	
	N3	188 пм		N4	178 пм		N4	183 пм	
Si4/Al4-	N5	182 пм		N6	171 пм		N5	167 пм	
	N2	187 пм	Sr1	N1	259 пм	Sr2/Ca2	N2	250 пм	
	N3	159 пм		N3	263 пм		N4	281 пм	
	N4	202 пм		N5_1	264 пм		N6_1	253 пм	
	N6	192 пм		N5_2	270 пм		N6_2	272 пм	
				N5_3	277 пм		N6_3	263 пм	
				N5_4	297 пм				

ФИГ.22

Кристаллографические параметры
(Кристаллография монокристалла)

Кристаллографические данные $\text{Sr}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{AlSi}_3\text{N}_8$, известные из литературы

(база данных ICSD 41-9410)

Пространственная группа: $\text{Cmc}2_1$

Сингония: орторомбическая

Структурный тип: NaSiO_3

Параметры решетки:

$a = 984,3 \text{ пм}$

$b = 576,03 \text{ пм}$

$c = 517,7 \text{ пм}$

Кристаллографические данные $\text{Sr}(\text{Sr}_{0.99}\text{Ca}_{0.01})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6$

Пространственная группа: $P2_1$

Сингония: моноклиная

Структурный тип: $\text{Sr}(\text{Sr}_{0.99}\text{Ca}_{0.01})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6$

Параметры решетки:

$a = 574,93 \text{ пм}$

$b = 516,35 \text{ пм}$

$c = 1138,1 \text{ пм}$

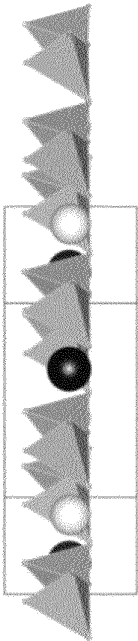
$\beta = 120,341^\circ$

Атом	Wyck.	S. O. F.	X	Y	Z	B/10 ⁴ пм 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	0,9855	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	0,9855	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	0,6620	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	0,6806	0,4874	0,0004	1,0264
Sr2	2a	0,6240	0,6894	0,4982	0,5016	1,0264
Ca2	2a	0,3760	0,6894	0,4982	0,5016	1,0264

Кристаллографические данные /позиционные параметры для нового люминофора по изобретению (слева) – и для сравнения Кристаллографические данные /позиционные параметры для люминофора $\text{SrAlSi}_3\text{N}_8$, известного из литературы (справа).

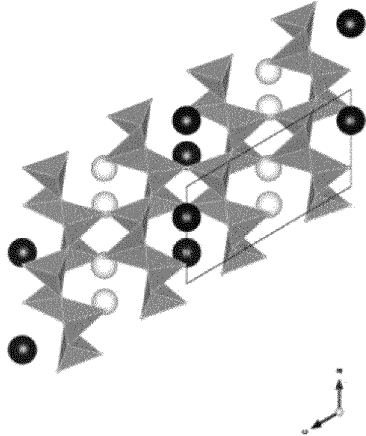
ФИГ.23

ФИГ.24a



Фиг. а) Люминофор по изобретению
 $\text{Sr}(\text{Sr}_\alpha\text{Ca}_{1-\alpha})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$, вид слоев

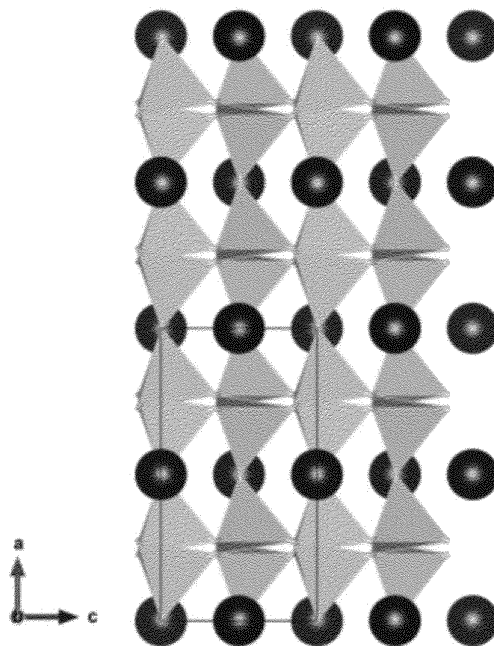
ФИГ.24b



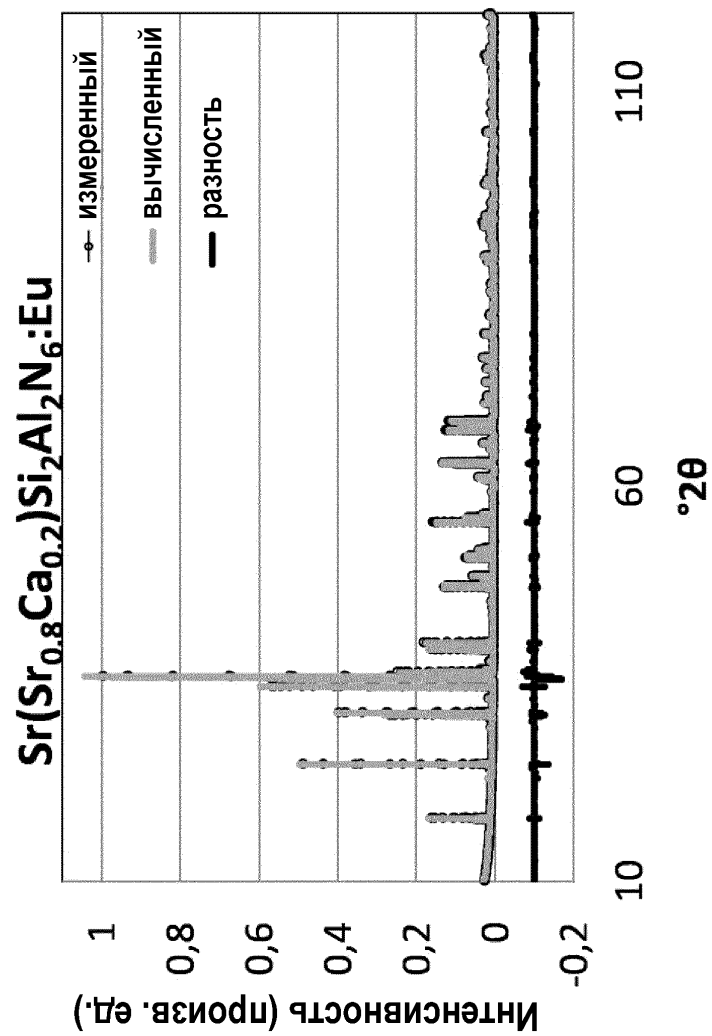
б) Люминофор по изобретению
 $\text{Sr}(\text{Sr}_\alpha\text{Ca}_{1-\alpha})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$,
вид в направлении [010]

29/163

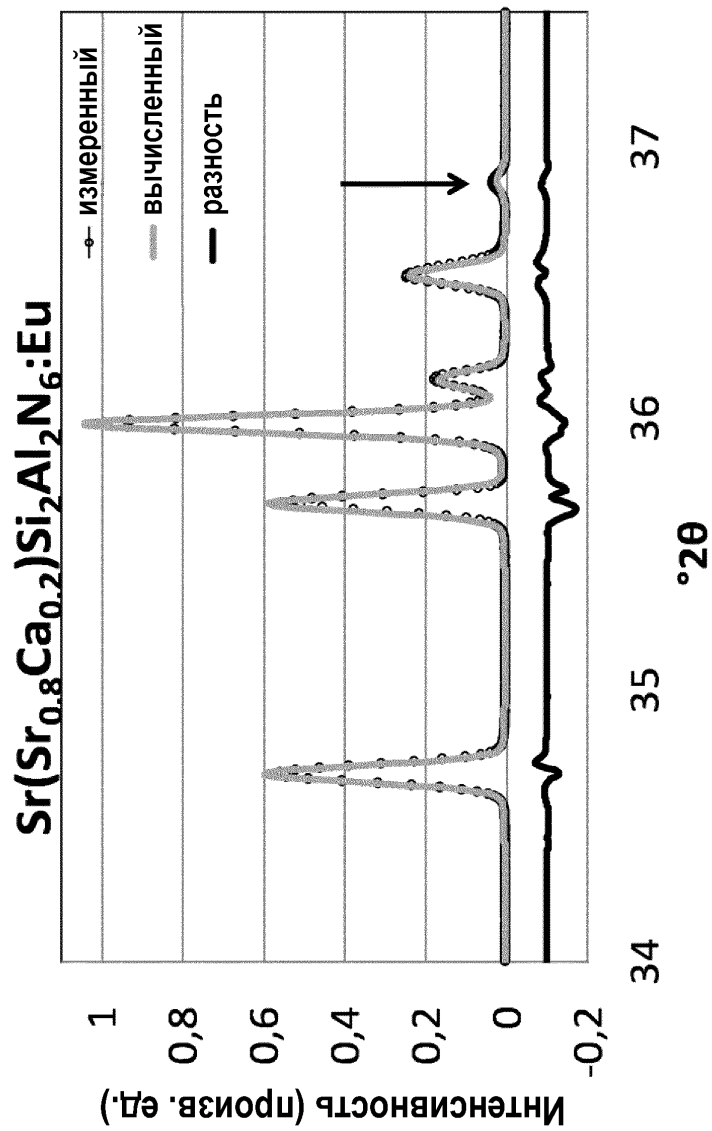
ФИГ.24с



Фиг. с) известный из литературы
люминофор SCASN

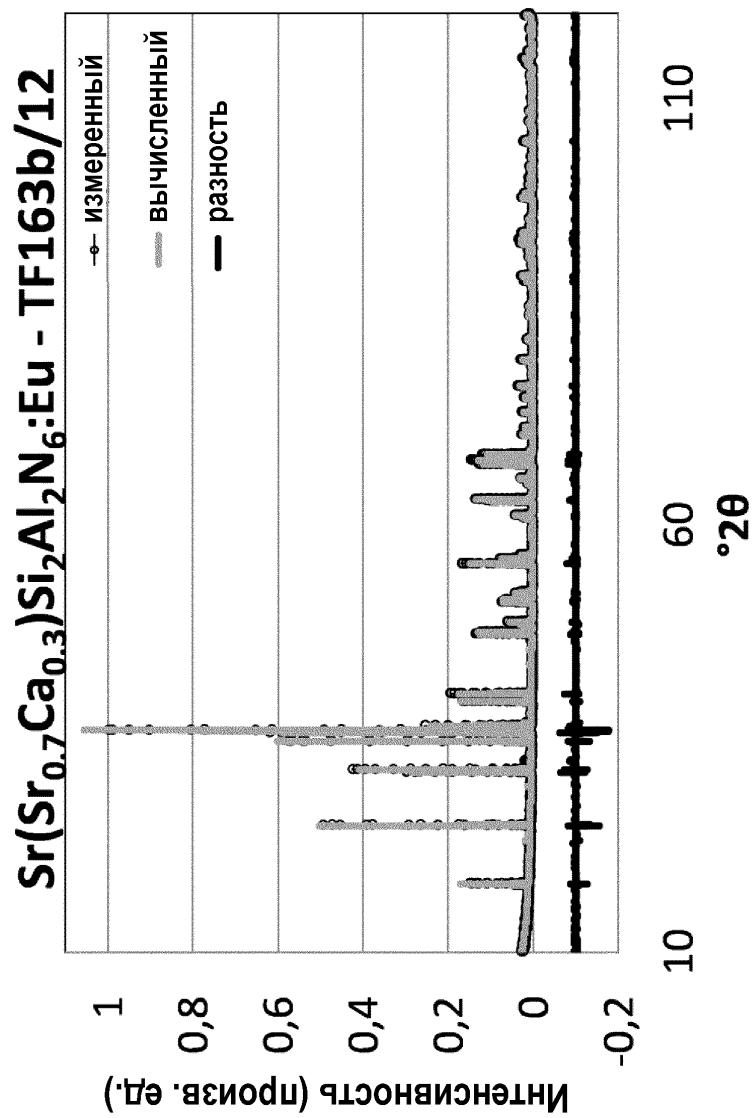


ФИГ.25



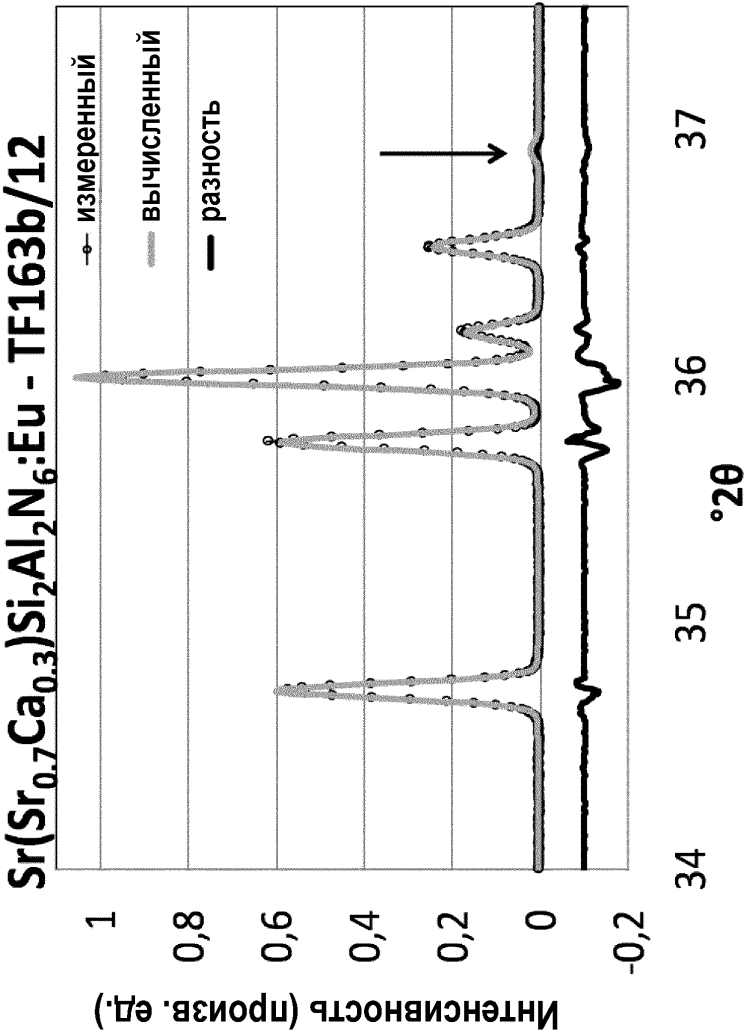
ФИГ.26

32/163



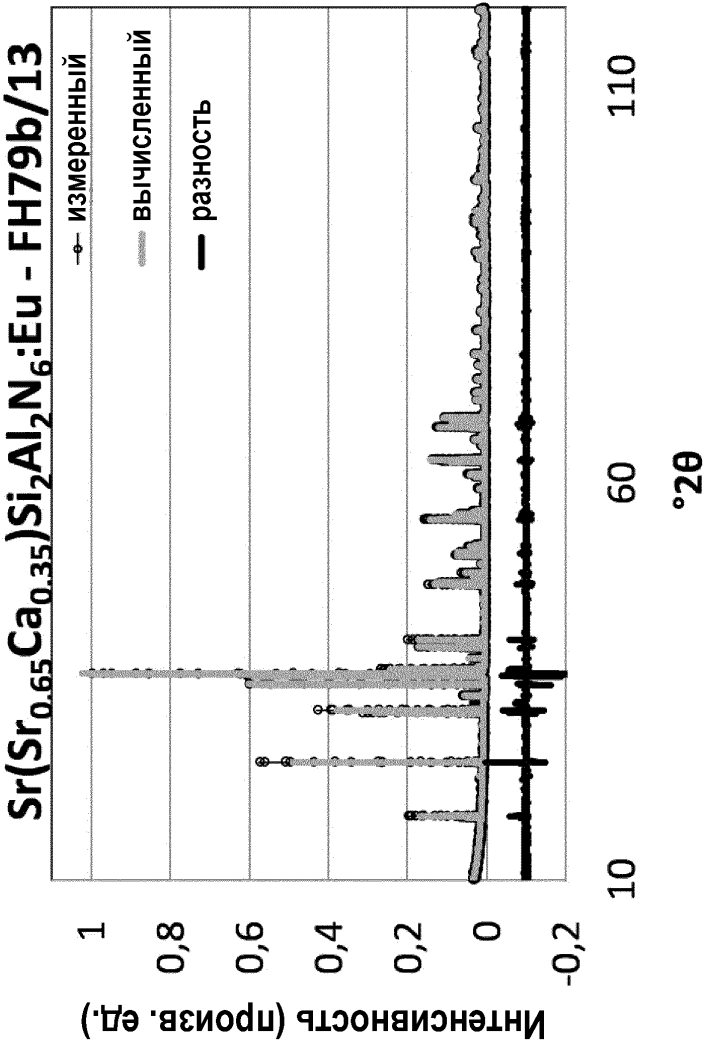
ФИГ.27

33/163

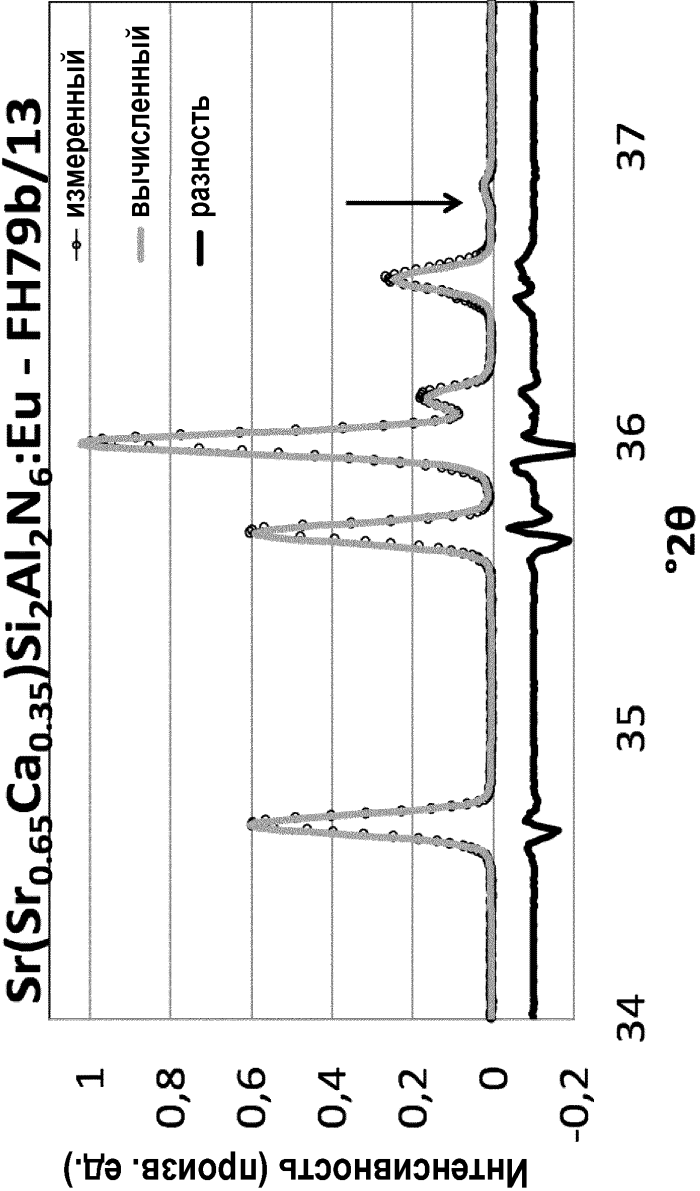


ФИГ.28

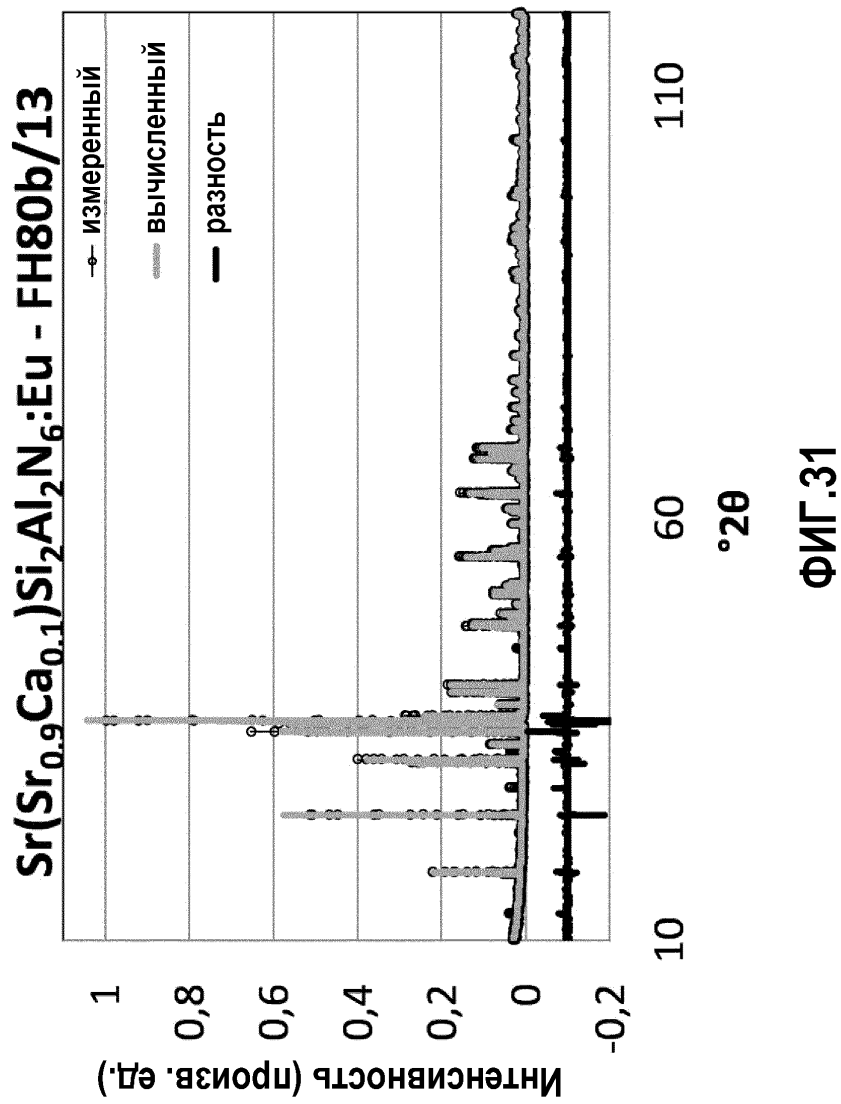
34/163



ФИГ.29

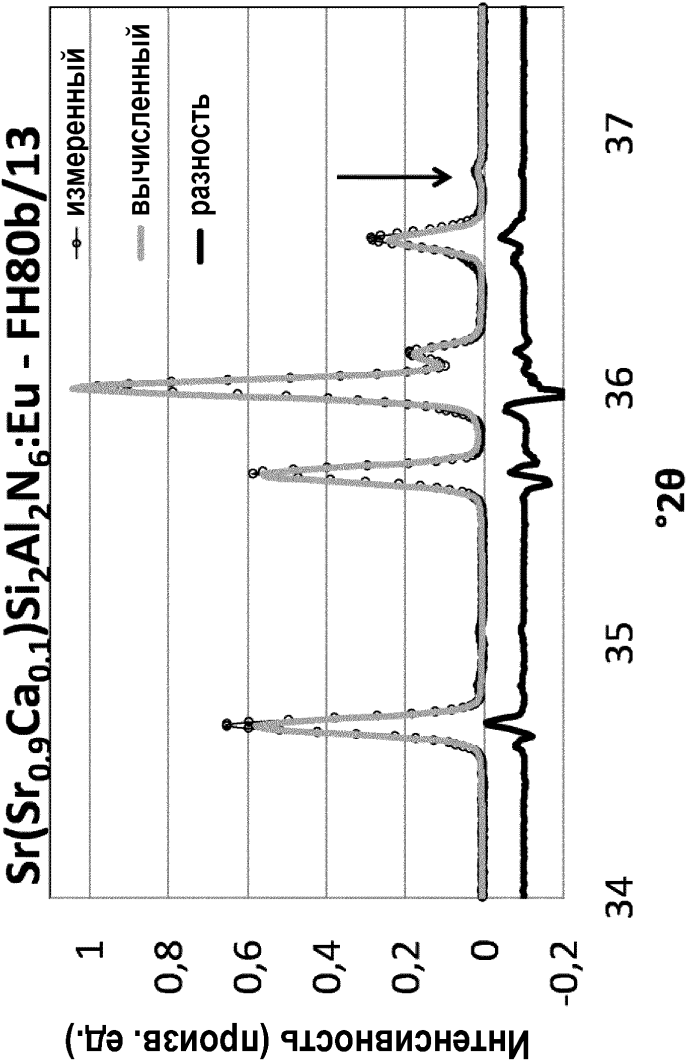


ФИГ.30



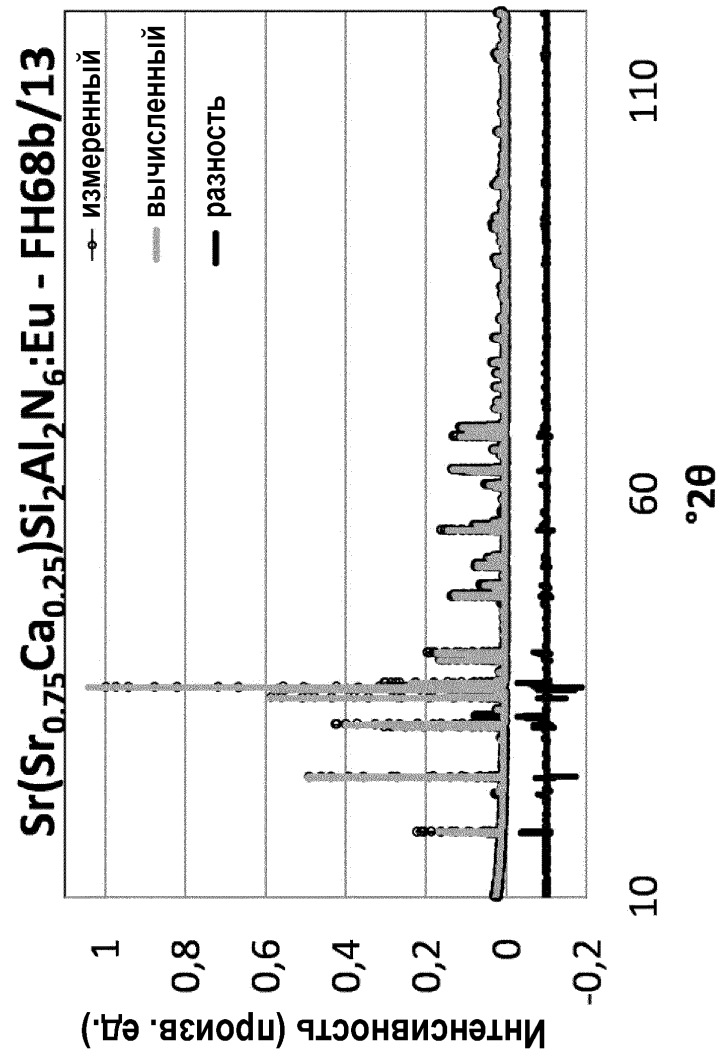
ФИГ.31

37/163



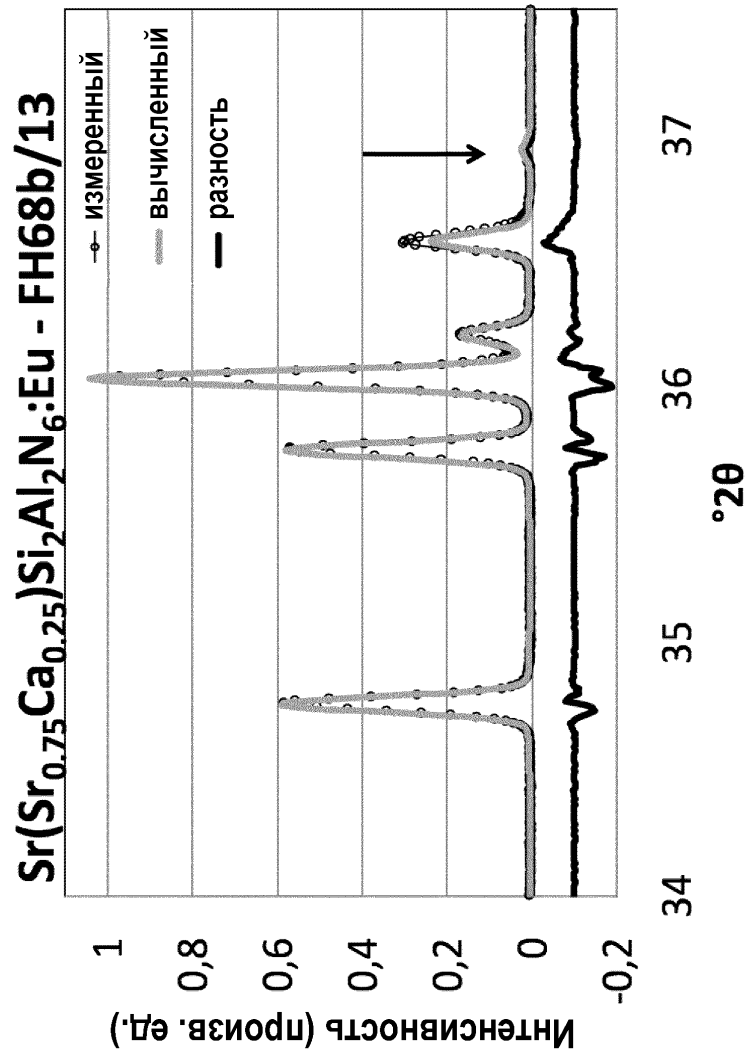
ФИГ.32

38/163



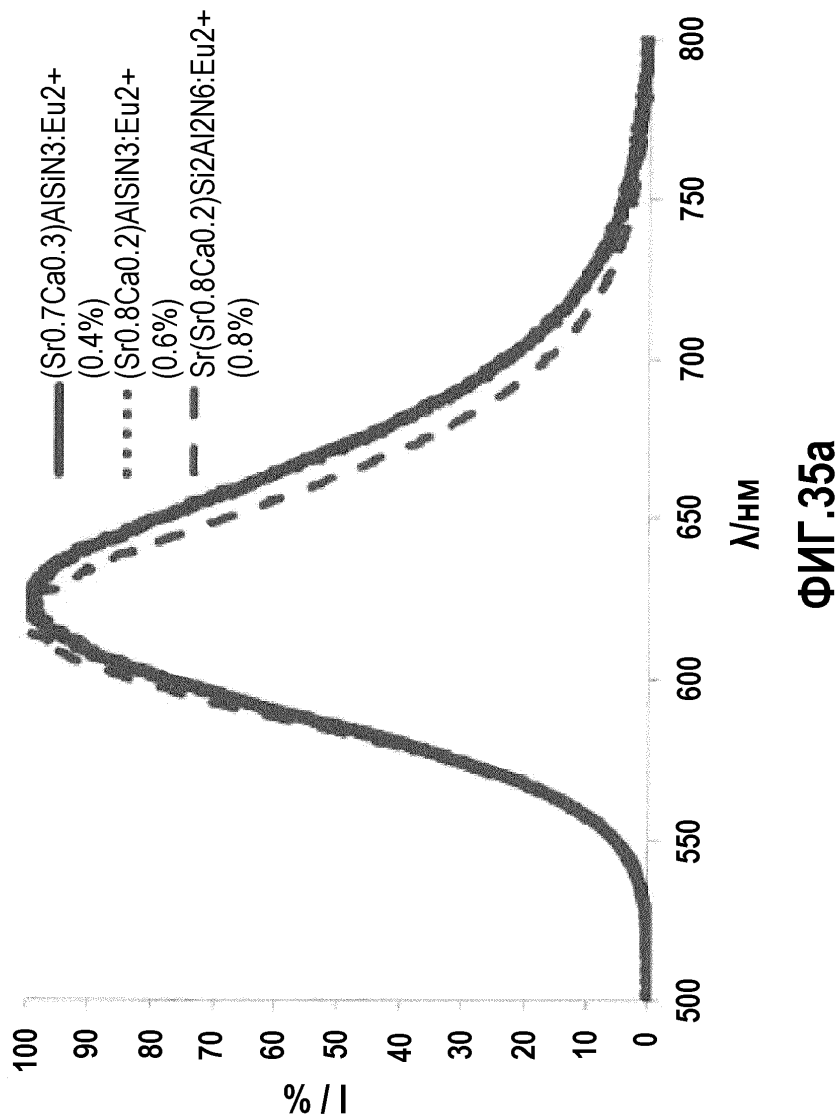
ФИГ.33

39/163

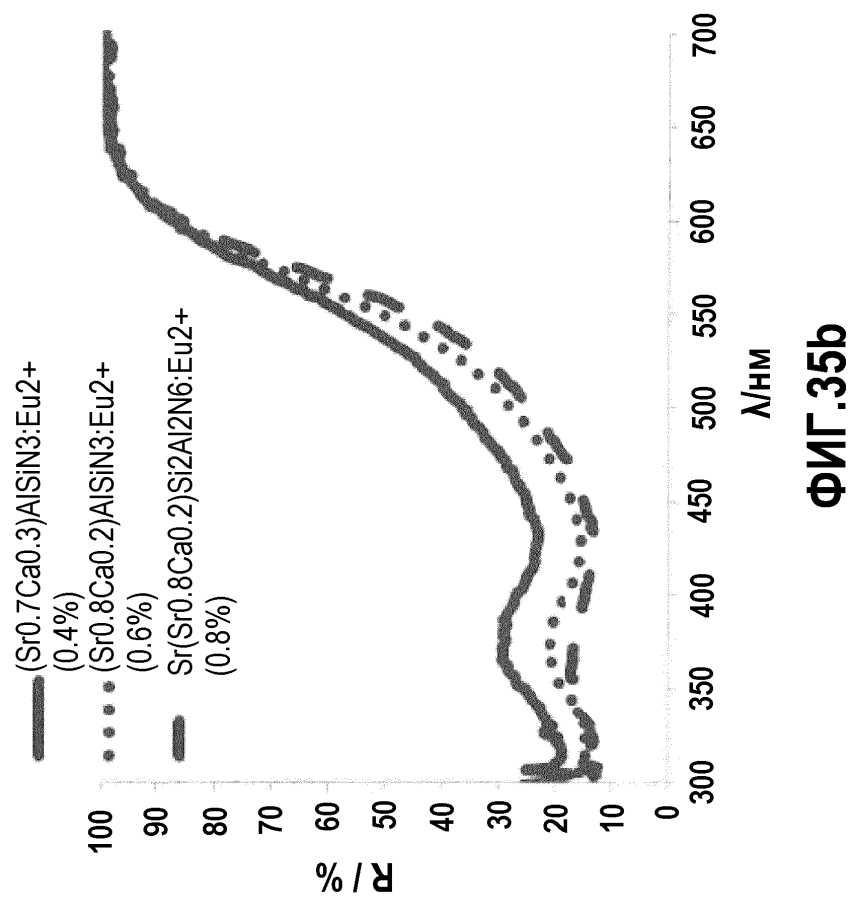


ФИГ.34

40/163

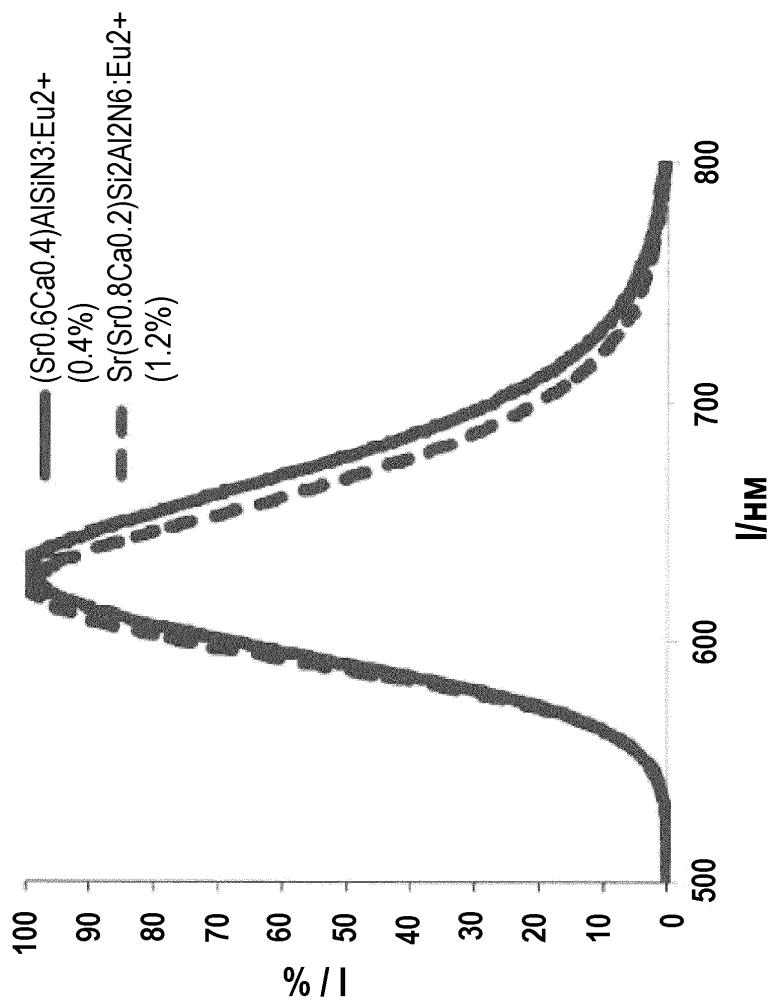


41/163



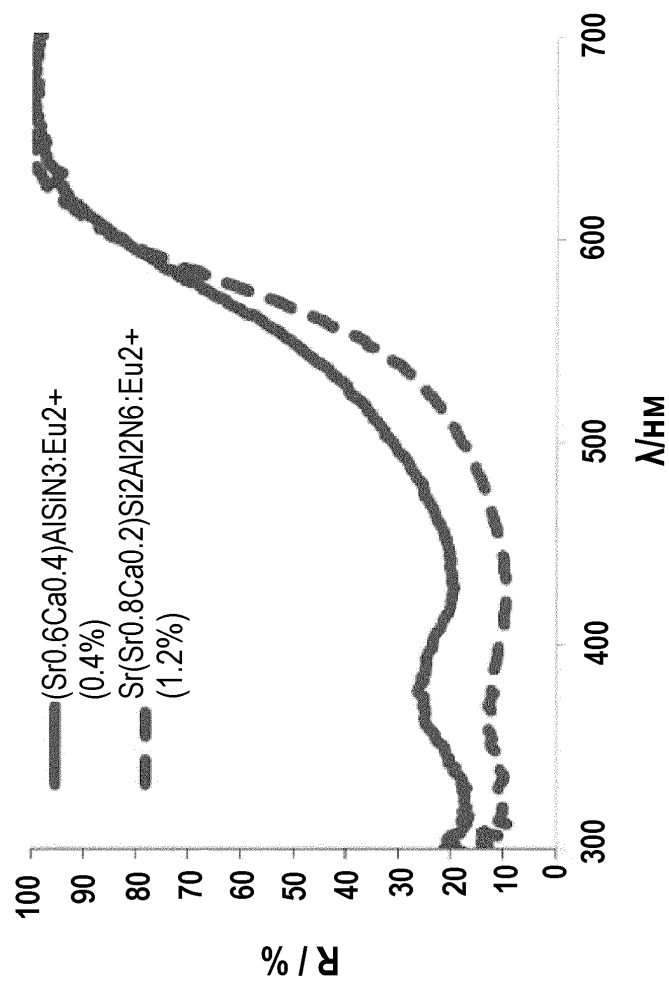
ФИГ. 35b

42/163



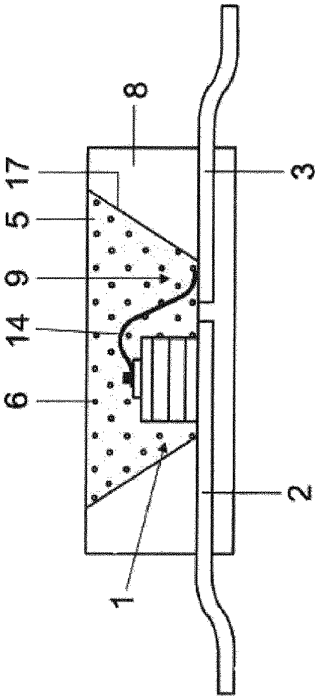
ФИГ. 36а

43/163

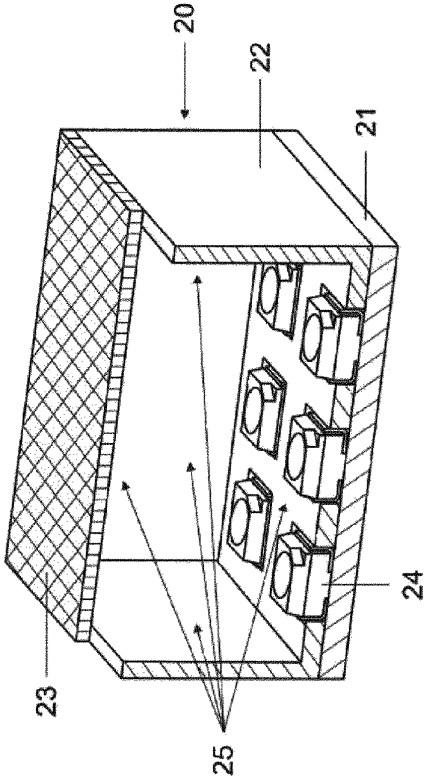


ФИГ.36b

44/163



ФИГ.37



ФИГ.38

Эксперимент	Композиция		Массы/г															Оптические характеристики	
	Ca _{1-x} Sr _x AlSiN ₃ yEu	или Sr(Sr _{1-x} Ca _x) ₂ (Si ₂ Al ₂ N ₆)yEu (a=2x-1)	y	x	Ca3N2	Sr3N2	AlF3	SrF2	BaF2	Li2B4O7	LiBF4	Si3N4	AlN	Eu2O3	Всего	CIE x	CIE y		
FH 005_13	0.6%		0.8	0.8	2,746	21,552	0,875	0,436	0	0	0	12,993	11,104	0,293	50	0.632	0.365		
FH 006_13	0.6%		0.8	0.8	2,730	21,428	0,290	1,301	0	0	0	12,918	11,040	0,292	50	0.632	0.365		
FH 007_13	0.6%		0.8	0.8	2,729	21,416	0,232	1,387	0	0	0	12,911	11,034	0,292	50	0.634	0.364		
FH 008_13	0.6%		0.8	0.8	2,748	21,564	0,934	0,349	0	0	0	13,000	11,111	0,294	50	0.632	0.365		
FH 009_13	0.6%		0.8	0.8	2,738	21,492	1,163	0	0	0	0	12,957	11,357	0,293	50	0.631	0.366		
FH 010_13	0.6%		0.8	0.8	2,646	20,769	1,124	1,682	0	0	0	12,521	10,975	0,283	50	0.631	0.366		
FH 011_13	0.6%		0.8	0.8	2,574	20,202	1,641	2,454	0	0	0	12,179	10,676	0,275	50	0.633	0.364		
FH 012_13	0.6%		0.8	0.8	2,506	19,665	2,129	3,185	0	0	0	11,855	10,392	0,268	50	0.632	0.364		
FH 013_13	0.6%		0.8	0.8	2,731	21,434	0	0	0	0	1,295	12,922	11,326	0,292	50	0.635	0.363		
FH 014_13	0.6%		0.8	0.8	2,735	21,463	0,581	0	0	0	0,648	12,939	11,342	0,292	50	0.633	0.364		
FH 015_13	0.6%		0.8	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		
FH 016_13	0.6%		0.8	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		
FH 029_13	0.6%		0.8	0.8	2,671	20,961	0	0	2,369	0	0	12,637	11,077	0,285	50	0.633	0.364		
FH 030_13	0.6%		0.8	0.8	2,704	21,223	0,574	0	1,199	0	0	12,795	11,215	0,289	50	0.631	0.366		
FH 031_13	0.6%		0.8	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		
FH 032_13	0.6%		0.8	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		
FH 037_13	0.4%		0.6	0.6	5,741	16,896	0,305	1,368	0	0	0	13,581	11,905	0,204	50	0.636	0.360		
FH 038_13	0.4%		0.6	0.6	5,738	16,886	0,244	1,458	0	0	0	13,573	11,897	0,204	50	0.635	0.361		
FH 039_13	0.4%		0.6	0.6	5,776	16,999	0,920	0,459	0	0	0	13,664	11,977	0,206	50	0.637	0.359		
FH 040_13	0.4%		0.6	0.6	5,779	17,009	0,982	0,367	0	0	0	13,672	11,984	0,206	50	0.638	0.358		
FH 041_13	0.4%		0.6	0.6	5,793	17,048	0,000	0	0	0	1,239	13,703	12,011	0,206	50	0.636	0.359		
FH 042_13	0.4%		0.6	0.6	5,793	17,049	0,615	0	0	0	0,620	13,704	12,012	0,206	50	0.640	0.356		
FH 043_13	0.4%		0.6	0.6	5,758	16,946	0	0,915	0	0	0,616	13,621	11,940	0,205	50	0.639	0.357		
FH 044_13	0.4%		0.6	0.6	5,785	17,025	0	0	0	0,619	0,686	13,685	11,995	0,206	50	0.642	0.354		

ФИГ.39a/1

Эксперимент	Композиция Ca _{1-x} Sr _x AlSiN _{3-y} Eu или Sr(Sr _a Ca _{1-a})Si ₂ Al ₂ N _{3-y} Eu (a=2x-1)		Массы/г											Оптические характеристики	
	y	x	Ca3N2	Sr3N2	AlF3	SrF2	BaF2	Li2B4O7	LiBF4	Si3N4	AlN	Eu2O3	Всего	CIE x	CIE y
FH 046_13	0,4%	0,6	5,747	16,913	0	1,205	0	0,418	0	13,595	11,917	0,205	50	0,639	0,358
FH 047_13	0,4%	0,6	5,737	16,885	0	1,458	0	0,245	0	13,573	11,897	0,204	50	0,639	0,358
FH 048_13	0,4%	0,6	5,782	17,017	0	0	0	0,421	0,905	13,679	11,990	0,206	50	0,640	0,356
FH 049_13	0,4%	0,6	5,780	17,011	0	0	0	0,247	1,096	13,674	11,986	0,206	50	0,640	0,356
FH 050_13	0,4%	0,6	5,793	17,050	0,809	0	0	0,421	0	13,707	12,013	0,206	50	0,639	0,357
FH 051_13	0,4%	0,6	5,793	17,049	0,984	0	0	0,248	0	13,707	12,013	0,206	50	0,639	0,358
FH 052_13	0,4%	0,6	5,770	16,980	0,408	0,611	0	0,411	0	13,651	11,964	0,205	50	0,639	0,358
FH 053_13	0,4%	0,6	5,725	17,196	0,486	0,728	0	0,245	0	13,545	11,871	0,204	50	0,639	0,358
FH 058_13	0,4%	0,6	5,704	17,134	0,906	0,606	0	0,122	0	13,496	11,828	0,203	50	0,636	0,360
FH 059_13	0,4%	0,6	5,753	17,280	0,000	1,100	0	0,123	0	13,611	11,929	0,205	50	0,637	0,360
FH 060_13	0,4%	0,6	5,793	17,049	1,107	0,000	0	0,124	0	13,707	12,013	0,206	50	0,638	0,358
FH 061_13	0,4%	0,6	5,722	17,186	0,818	0,548	0	0,122	0	13,537	11,864	0,204	50	0,638	0,359
FH 064_13	0,8%	0,8	2,791	21,907	0,119	0	0	0	0	13,209	11,577	0,398	50	0,634	0,364
FH 065_13	1,0%	0,8	2,786	21,863	0,118	0	0	0	0	13,183	11,554	0,496	50	0,638	0,360
FH 066_13	1,2%	0,8	2,780	21,820	0,118	0	0	0	0	13,157	11,531	0,594	50	0,641	0,357
FH 067_13	1,2%	0,9	1,354	23,908	0,115	0	0	0	0	12,814	11,230	0,579	50	0,633	0,366
FH 068_13	1,2%	0,875	1,704	23,397	0,116	0	0	0	0	12,898	11,304	0,582	50	0,636	0,362
FH 069_13	1,2%	0,85	2,058	22,878	0,117	0	0	0	0	12,983	11,378	0,586	50	0,640	0,358
FH 070_13	1,2%	0,825	2,417	22,353	0,117	0	0	0	0	13,069	11,454	0,590	50	0,642	0,356
FH 079_13	1,2%	0,925	1,009	24,413	0,114	0	0	0	0	12,731	11,158	0,575	50	0,628	0,370
FH 080_13	1,2%	0,95	0,668	24,912	0,114	0	0	0	0	12,649	11,086	0,571	50	0,626	0,372
FH 081_13	1,5%	0,8	2,772	21,756	0,118	0	0	0	0	13,118	11,497	0,740	50	0,645	0,353
FH 082_13	2,0%	0,8	2,759	21,649	0,117	0	0	0	0	13,053	11,440	0,982	50	0,654	0,345
TF 88/12	0,5%	0,7	8,632	39,518	0,244	0	0	0	0	27,227	23,866	0,512	100	0,635	0,364
TF 93/12	0,6%	0,8	5,594	43,903	0,238	0	0	0	0	26,468	23,200	0,598	100	0,638	0,361
TF 99/12	0,5%	0,7	8,632	39,518	0,244	0	0	0	0	27,227	23,866	0,512	100	0,632	0,366

ФИГ.39a/2

Эксперимент	Композиция Ca _{1-x} Sr _x AlSiN ₃ yEu или Sr(Sr _z Ca _{1-z})Si ₂ Al ₂ N ₆ yEu (a=2x-1)	Массы/г														Оптические характеристики	
	y	x	Ca3N2	Sr3N2	AlF3	SrF2	BaF2	Li2B4O7	LiBF4	Si3N4	AlN	Eu2O3	Всего	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		

ФИГ.39а/3

ФИГ. 39b/1

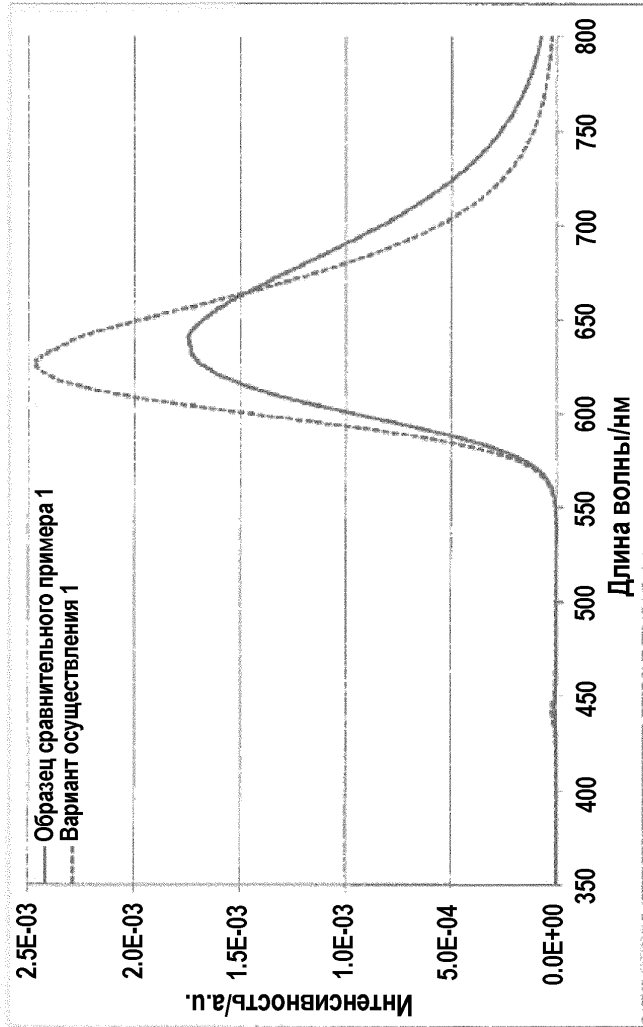
ФИГ. 39b/2

ФИГ.39b/3

ФИГ.39b/4

	$\lambda_{\text{дом}}(\text{голубой LED})$	Люминофор	Концентрация люминофора	x	y	$\Phi_{\text{e}}(\text{залив.}) / \Phi_{\text{e}}(\text{без залив.})$	$\Phi_{\text{v}}(\text{залив.}) / \Phi_{\text{e}}(\text{без залив.})$
Образец Сравни. примера 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 %
Обладающий признаками изобретения образец примера 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 %

ФИГ. 40а

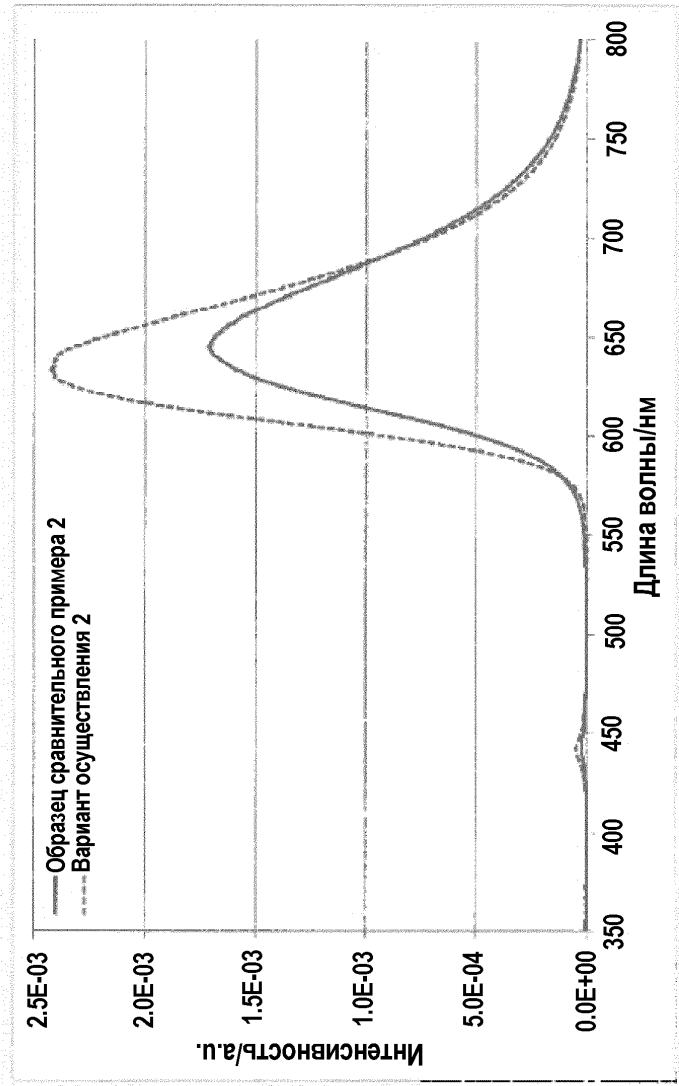


ФИГ. 40b

54/163

	$\lambda_{\text{дом(голубой LED)}}$	Люминофор	Концент-рация люмино-фора	x	y	$\Phi_{\text{e(залив.)}} / \Phi_{\text{e(без залив.)}}$	$\Phi_{\text{v(залив.)}} / \Phi_{\text{v(без залив.)}}$
-							
Образец сравнительного примера 2	447,5	$\text{CaAlSi(N, O)}_3\text{:Eu (0,4\%)}$	30 %	0,668	0,320	100 %	100 %
Обладающий признаками изобретения образец примера 2	446,9	$\text{Sr(Sr}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{)Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6\text{:Eu (5\%)}$	17 %	0,670	0,317	133 %	160 %

ФИГ.41a



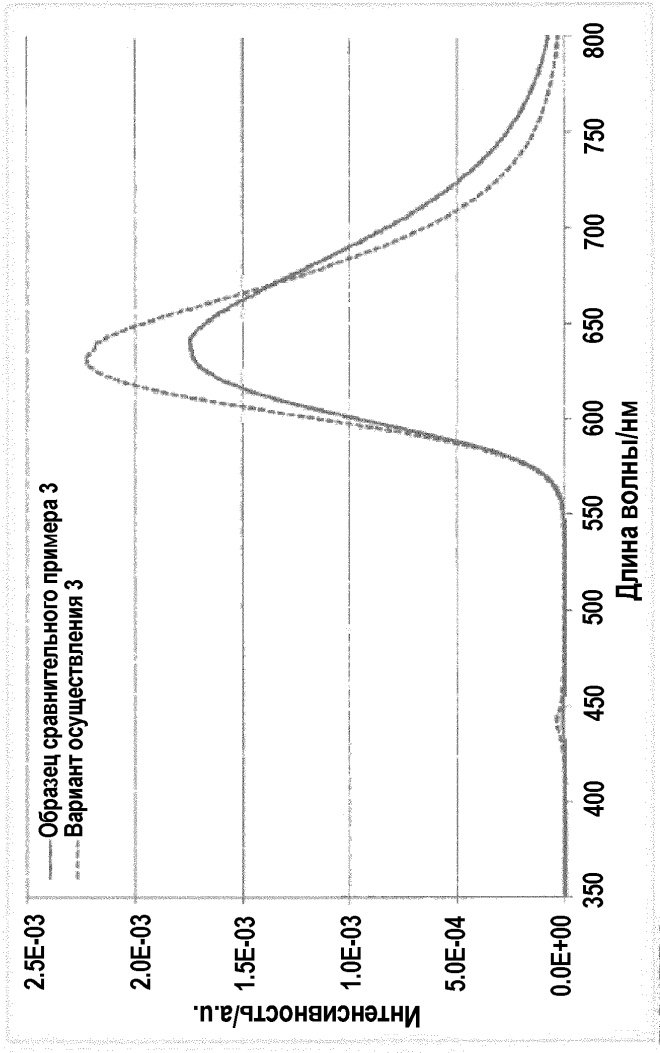
ФИГ. 41b

56/163

	$\lambda_{\text{дом(голубой LED)}}$	Первый люминофор	Второй люминофор	Соотношение люминофоров	Концентрация люминофоров	x	y	$\Phi_{\text{e(залив.)}} / \Phi_{\text{e(без залив.)}}$	$\Phi_{\text{v(залив.)}} / \Phi_{\text{v(без залив.)}}$
Образец Сравнительного примера 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 %
Обладающий признаками изобретения образец примера 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 %

ФИГ.42a

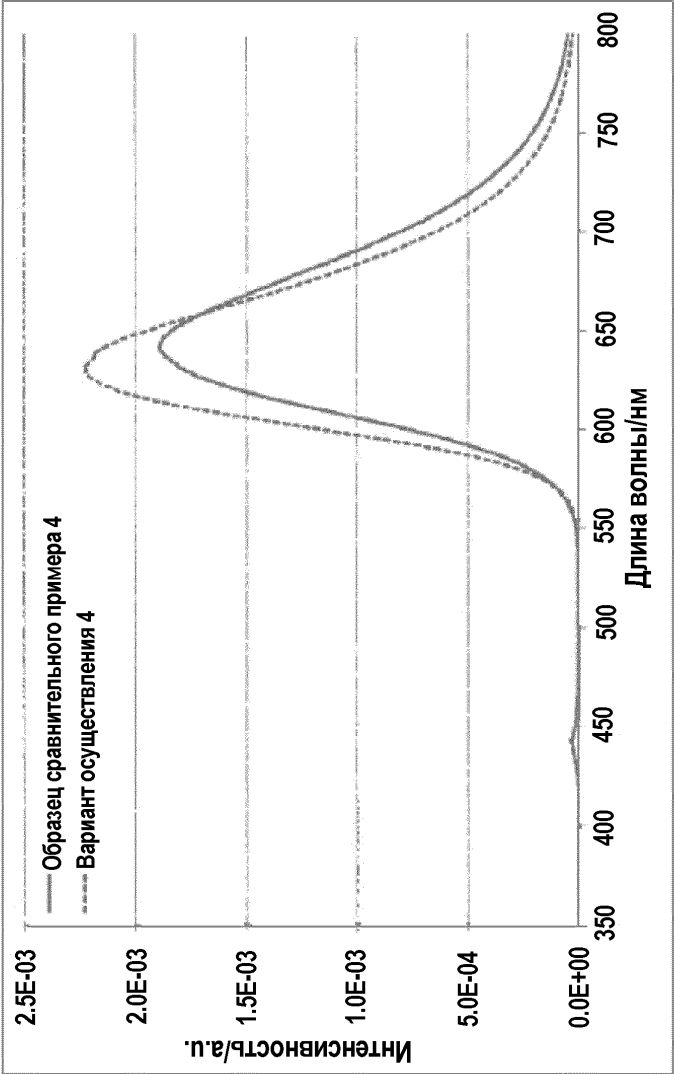
57/163



ФИГ. 42b

	$\lambda_{\text{дом}}(\text{голубой LED})$	Первый люминофор	Второй люминофор	Соотношение люминофоров	Концентрация люминофоров	x	y	$\frac{\Phi_e(\text{залив.})}{\Phi_e(\text{без залив.})}$	$\frac{\Phi_v(\text{залив.})}{\Phi_e(\text{без залив.})}$
Образец Сравнительного примера 4	447,1	$\text{CaAlSi}(\text{N},\text{O})_3:\text{Eu}$ (0,4%)	$(\text{Ca}_{0,1}\text{Sr}_{0,4}\text{Ba}_{0,5})_2\text{Si}_5\text{N}_6:\text{Eu}$ (4%)	1,7/1	21,5 %	0,661	0,329	100 %	100 %
Обладающий признаками изобретения образец примера 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 %

ФИГ. 43а



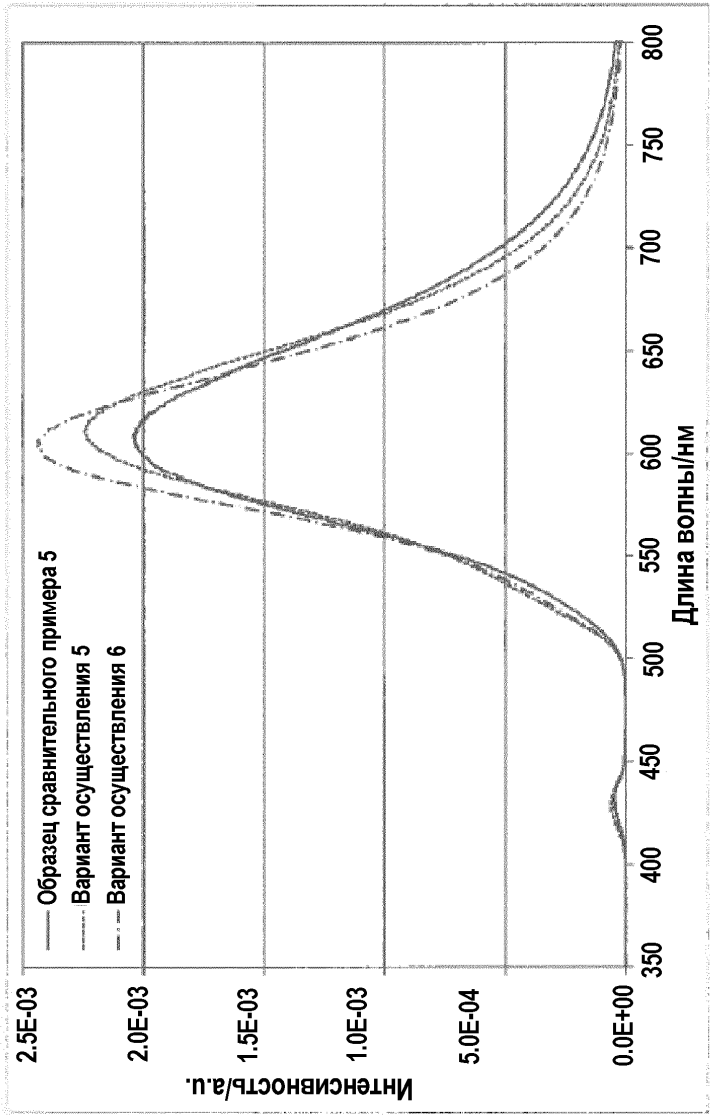
ФИГ.43b

60/163

	$\lambda_{\text{дом. (голубой LED)}}$	Первый люминофор	Второй люминофор	Соотношение люминофоров	Концентрация люминофоров	x	y	$\Phi_{\text{e (залив.)}} / \Phi_{\text{e (без залив.)}}$	$\Phi_{\text{v (залив.)}} / \Phi_{\text{v (без залив.)}}$
Образец Сравнительного примера 5	444,7	$(Y_{0,957}Ce_{0,043})_3Al_5O_{12}$	$(Ca_{0,1}Sr_{0,4}Ba_{0,5})_2Si_5N_8:Eu$ (4%)	5,9/1	41 %	0,561	0,430	100 %	100 %
Обладающий признаками изобретения образец примера 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 %
Обладающий признаками изобретения образец примера 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 %

ФИГ.44a

61/163

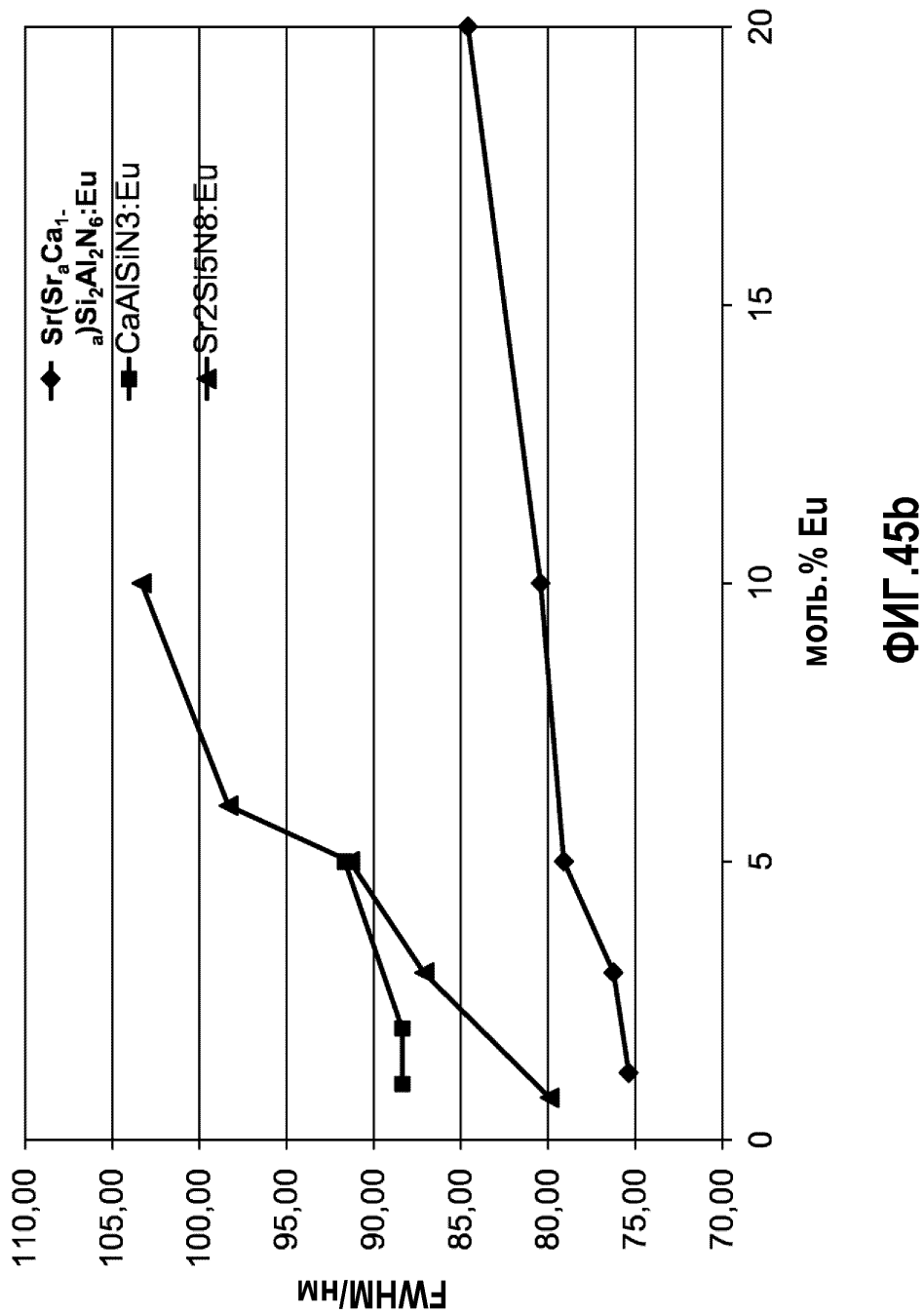


ФИГ. 44b

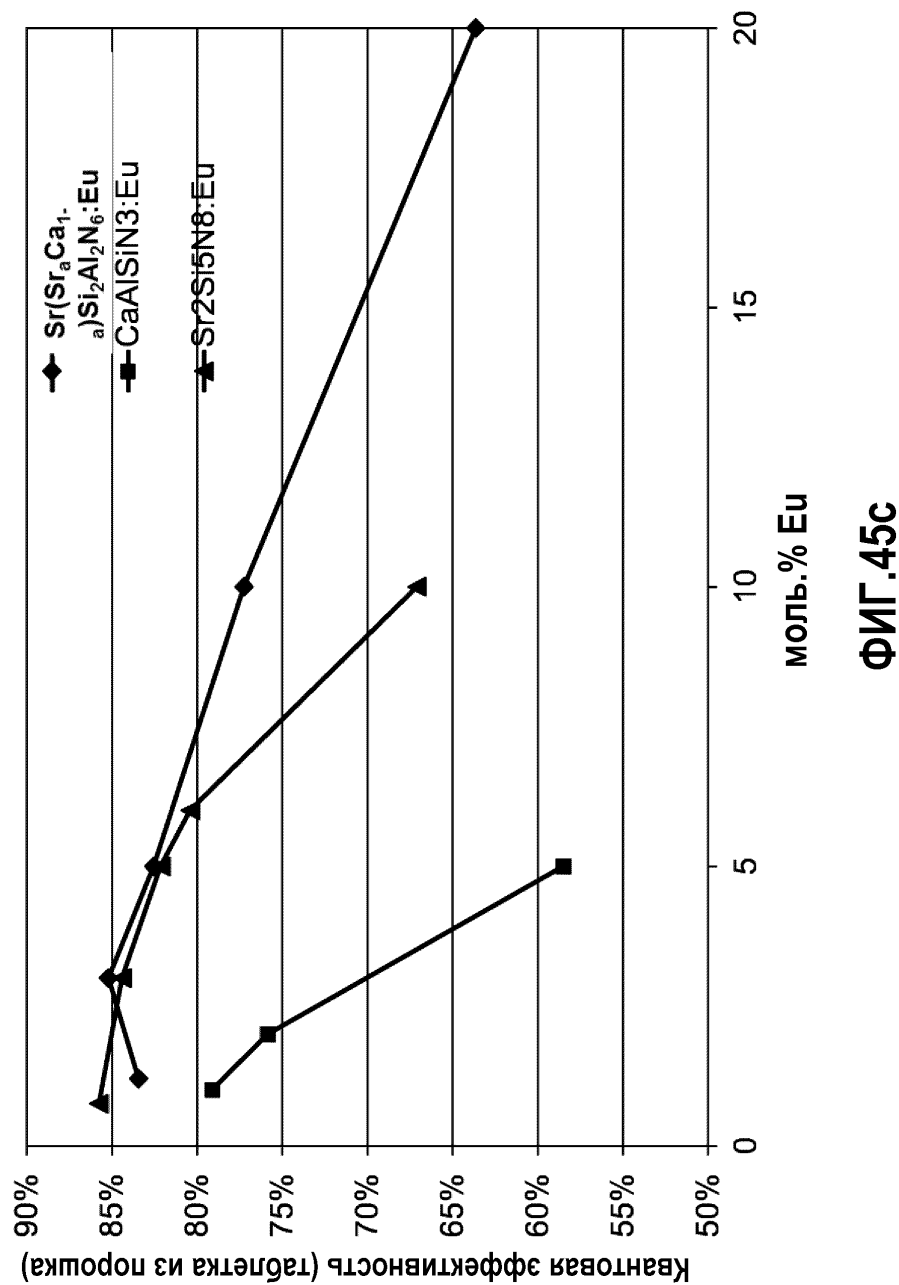
Пример	$\lambda_{\text{дом.}}$ (голубой LED)	Композиция красного люминофора	Концентрация люминофора (% по массе)	$\lambda_{\text{дом.}}$	CIE-x	CIE-y
Обладающий признаками изобретения образец примера 1	446,9	$\text{Sr}(\text{Sr}_{0,86}\text{Ca}_{0,14})\text{Si}_2$ Al_2N_6 : Eu (10% Eu)	15,5%	621,2 нм	0,682	0,307
Обладающий признаками изобретения образец примера 2	446,9	$\text{Sr}(\text{Sr}_{0,86}\text{Ca}_{0,14})\text{Si}_2$ Al_2N_6 : Eu (10% Eu)	17,0%	621,2 нм	0,690	0,306
Обладающий признаками изобретения образец примера 3	446,9	$\text{Sr}(\text{Sr}_{0,86}\text{Ca}_{0,14})\text{Si}_2$ Al_2N_6 : Eu (20% Eu)	19,3%	632,3 нм	0,698	0,291

ФИГ. 45а

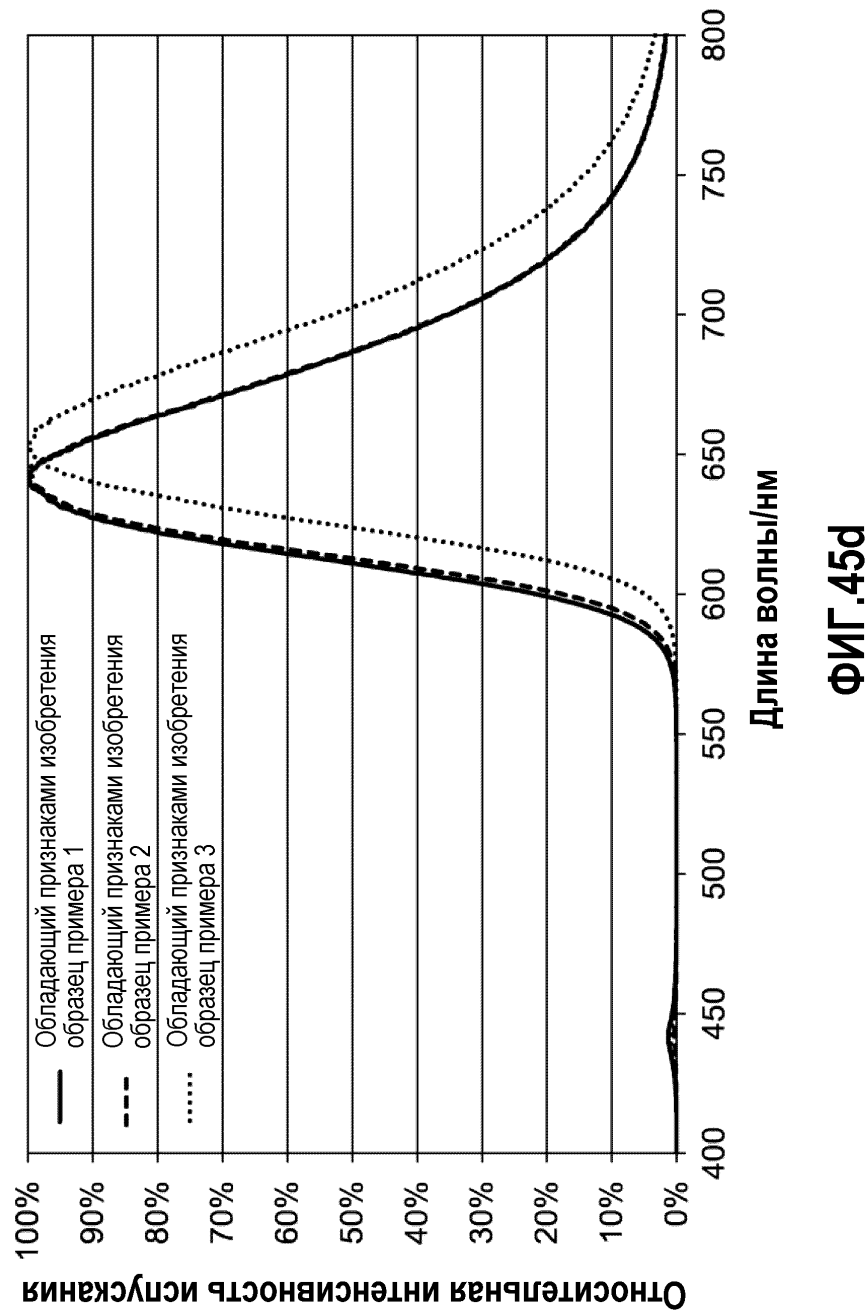
63/163



64/163



65/163



Пример	$\lambda_{\text{дом.}}$ (голубой LED) на 350 мА	Композиция желтого люминофора	Композиция красного люминофора	Общая концентрация люминофоров	Соотношение желтый/ красный
Образец сравн. примера 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
Образец сравн. примера 2	444,6	$(\text{Lu}_{0,85}\text{Y}_{0,15})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (3% Ce)	$(\text{Sr}_{0,3}\text{Ba}_{0,5})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ (1% Eu)	17,7%	3,0
Обладающий признаками изобретения образец примера 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
Обладающий признаками изобретения образец примера 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
Обладающий признаками изобретения образец примера 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
Обладающий признаками изобретения образец примера 4	444,5	$\text{Y}_{0,3}(\text{Al}_{0,75}\text{Ga}_{0,25})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (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

ФИГ.46а

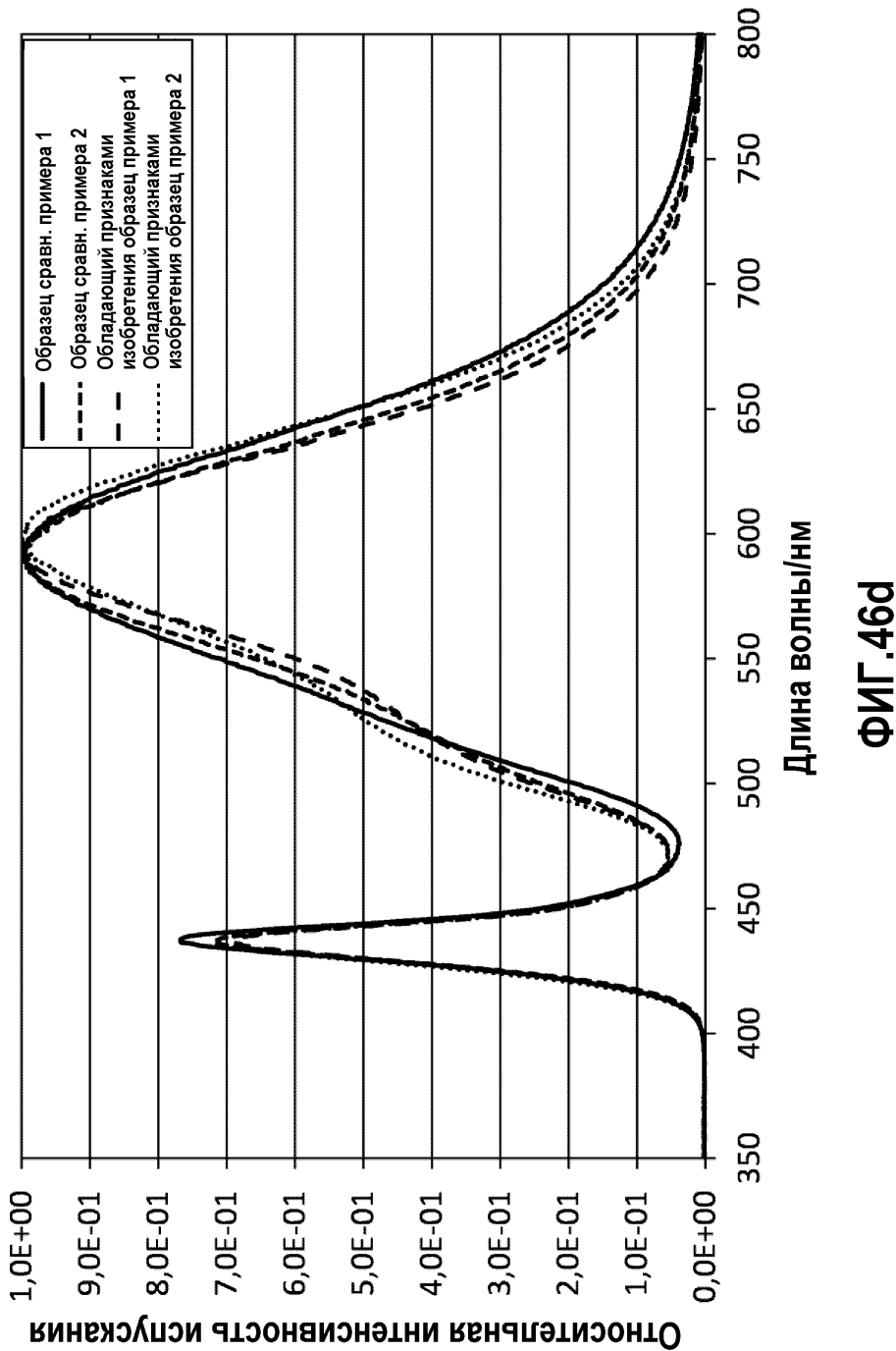
67/163

Пример	CIE-x	CIE-y	CRI	Отн. Φ_v (заполн. залив.)/ Φ_e (чистая залив.)	Отн. Φ_v (заполн. залив.)/ Φ_e (чистая залив.) (Коррел. параметров точек цветового спектра)
Образец сравн. примера 1	0,435	0,403	69	100%	100%
Образец сравн. примера 2	0,433	0,405	69	104,1%	103,4%
Обладающий признаками изобретения образец примера 1	0,435	0,401	70	103%	103,4%
Обладающий признаками изобретения образец примера 2	0,434	0,402	76	100,6%	100,7%
Обладающий признаками изобретения образец примера 3	0,435	0,402	75	102,1%	102,4%
Обладающий признаками изобретения образец примера 4	0,434	0,403	74	101,2%	101,1%

ФИГ.46b

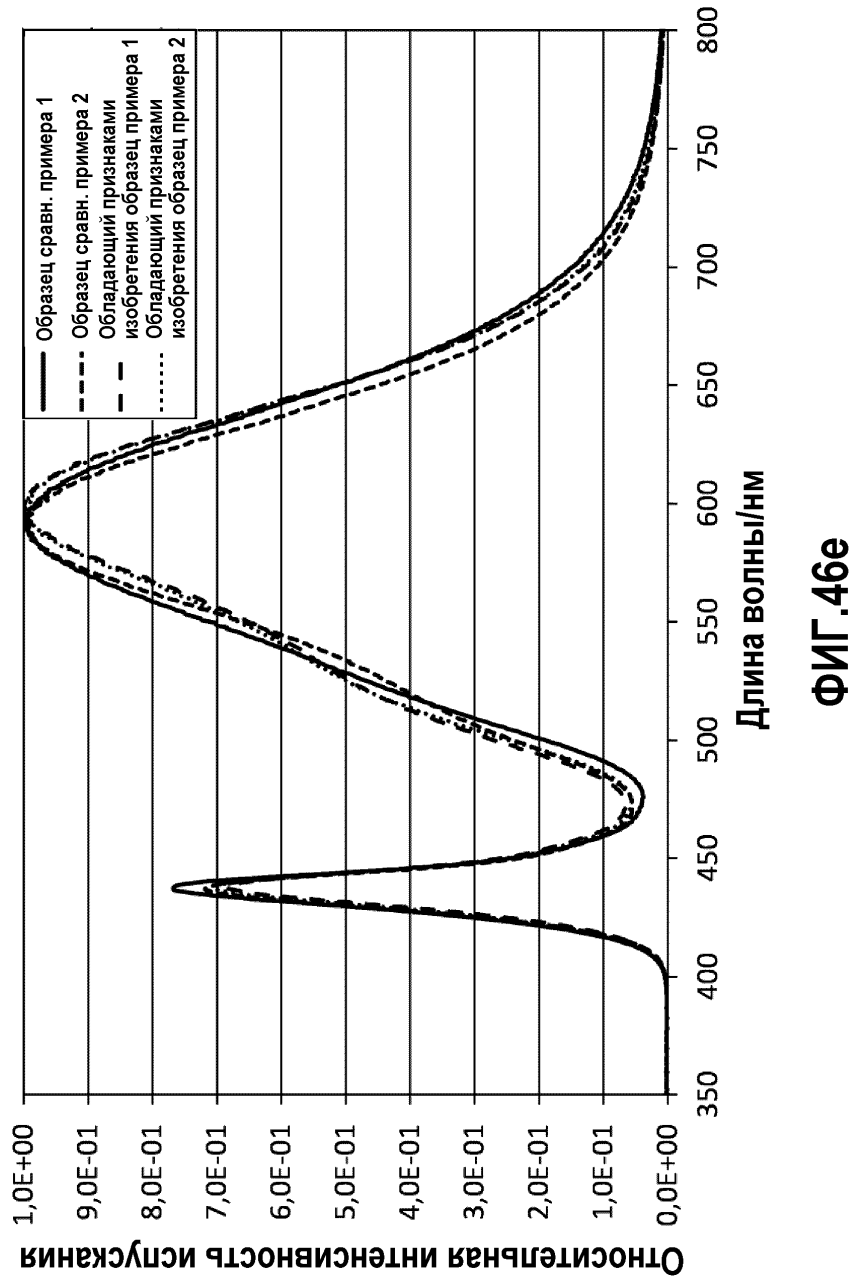
Пример	CIE-x	CIE-y	CRI	Отн. Φ (заполн. залив.) / Φ_e (чистая залив.)	Отн. Φ (заполн. залив.) / Φ_e (чистая залив.) (Коррел. параметров точек цветового спектра)
Образец сравн. примера 1	0,430	0,401	69	100%	100%
Образец сравн. примера 2	0,429	0,402	69	104,4%	104,6%
Обладающий признаками изобретения образец примера 1	0,433	0,399	71	104,1%	105,4%
Обладающий признаками изобретения образец примера 2	0,430	0,400	75	101,6%	101,9%
Обладающий признаками изобретения образец примера 3	0,432	0,400	75	104,4%	105,4%
Обладающий признаками изобретения образец примера 4	0,431	0,401	74	102,7%	103,5%

ФИГ.46с



ФИГ. 46d

70/163



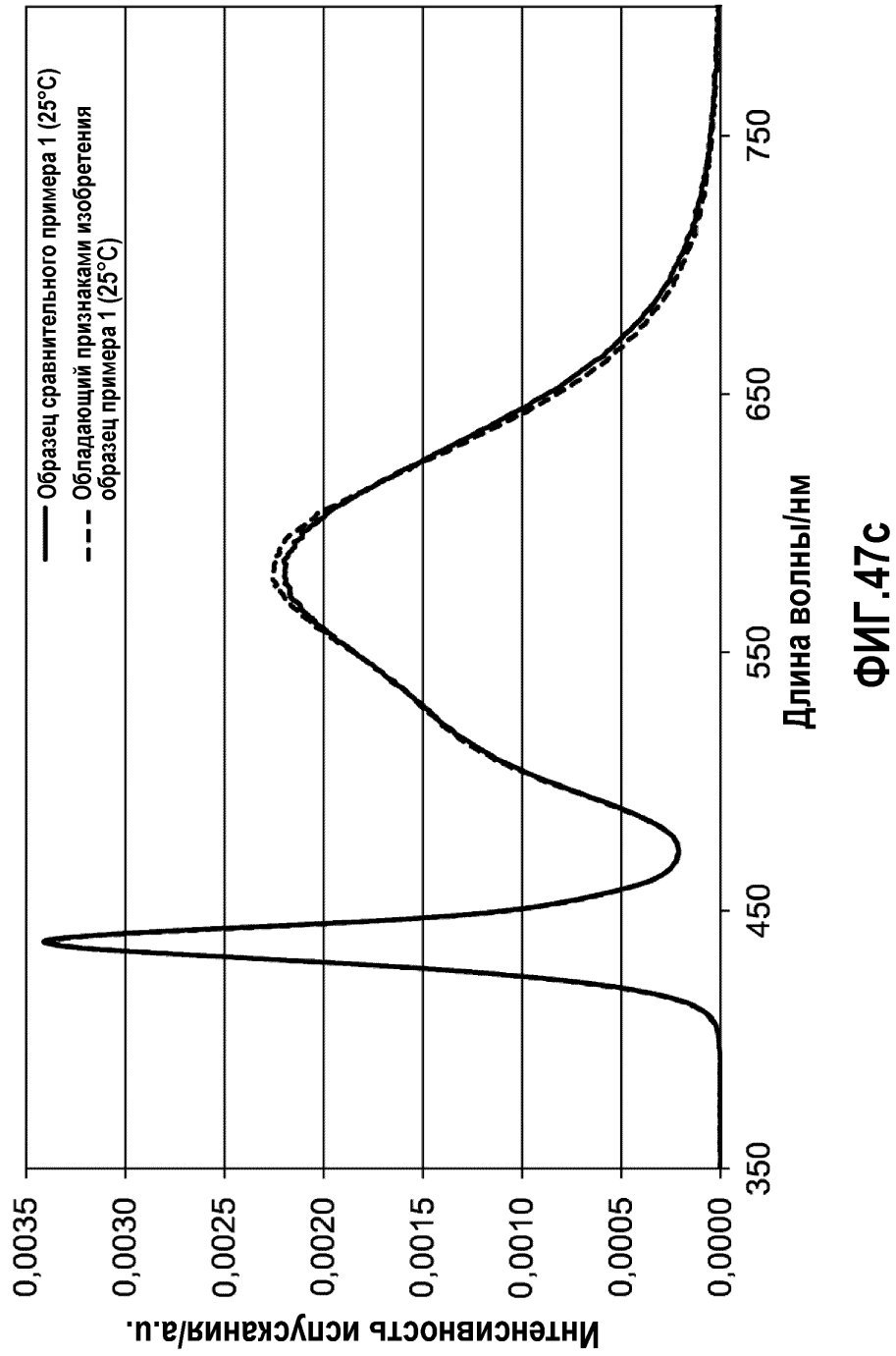
Пример	СИЕ-х	СИЕ-у	CRI	Отн. $\Phi_{\text{заполн. залив.}} / \Phi_{\text{е(чистая залив.)}}$	Отн. LER
Образец сравн. примера 1	0,379	0,377	71	100%	100%
Обладающий признаками изобретения образец примера 1	0,380	0,378	70	100,7%	101,3%

ФИГ.47а

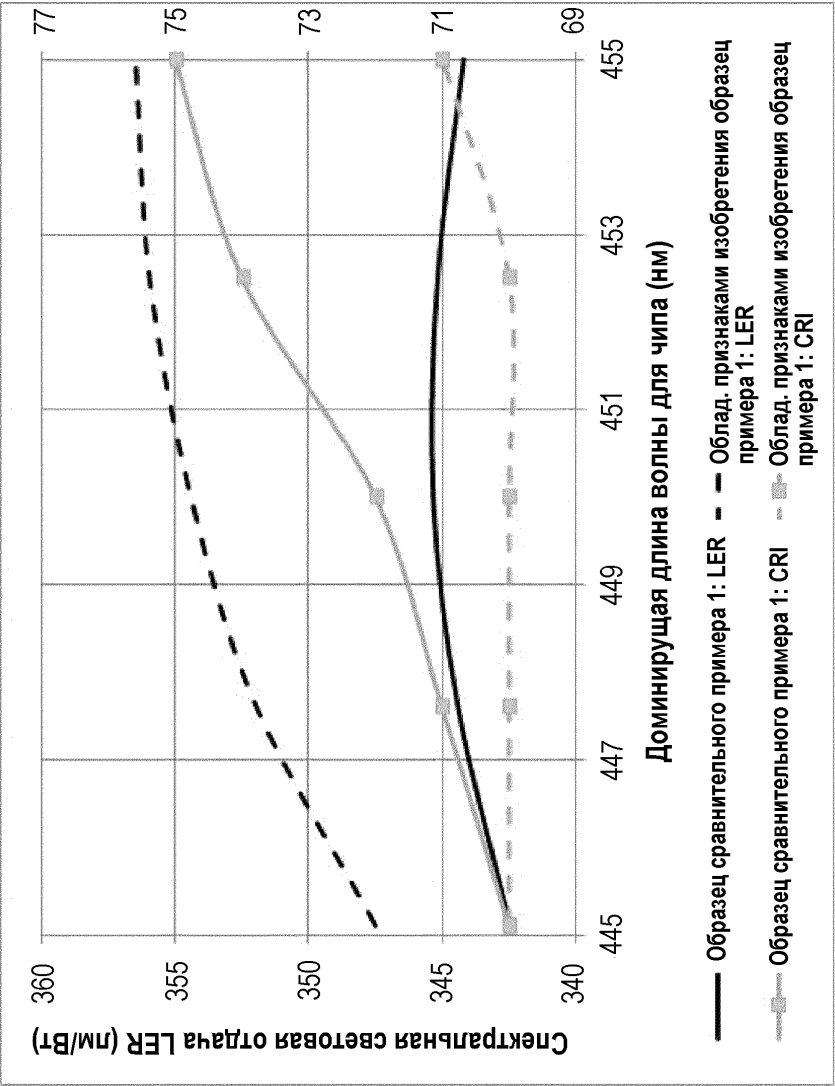
Пример	T (°C)	$\lambda_{\text{дом. LED}}$	CIE-x	CIE-y	CRI	$\frac{\text{Отн. } \Phi_{\text{зап.}}}{\Phi_{\text{е(чистая запив.)}}}$	Отн. LER
Образец сравн. примера 1	25	444,8	0,372	0,368	71	100%	100%
	85	447,8	0,369	0,370	72	101,6%	100,9%
Обладающий признаками изобретения образец примера 1	25	445,0	0,373	0,370	71	101,3%	101,5%
	85	448,0	0,368	0,371	71	101,3%	101,6%

ФИГ.47b

73/163

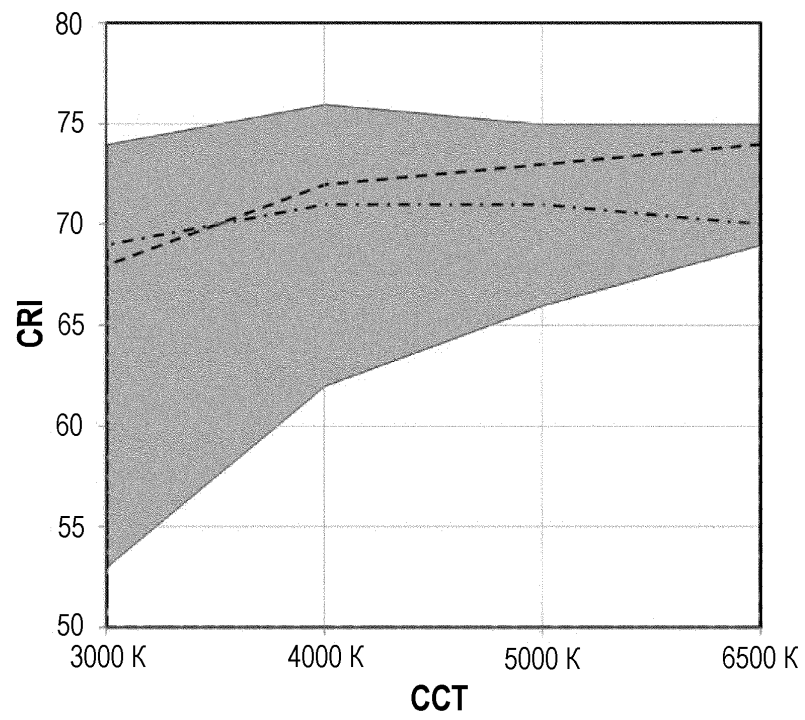


74/163



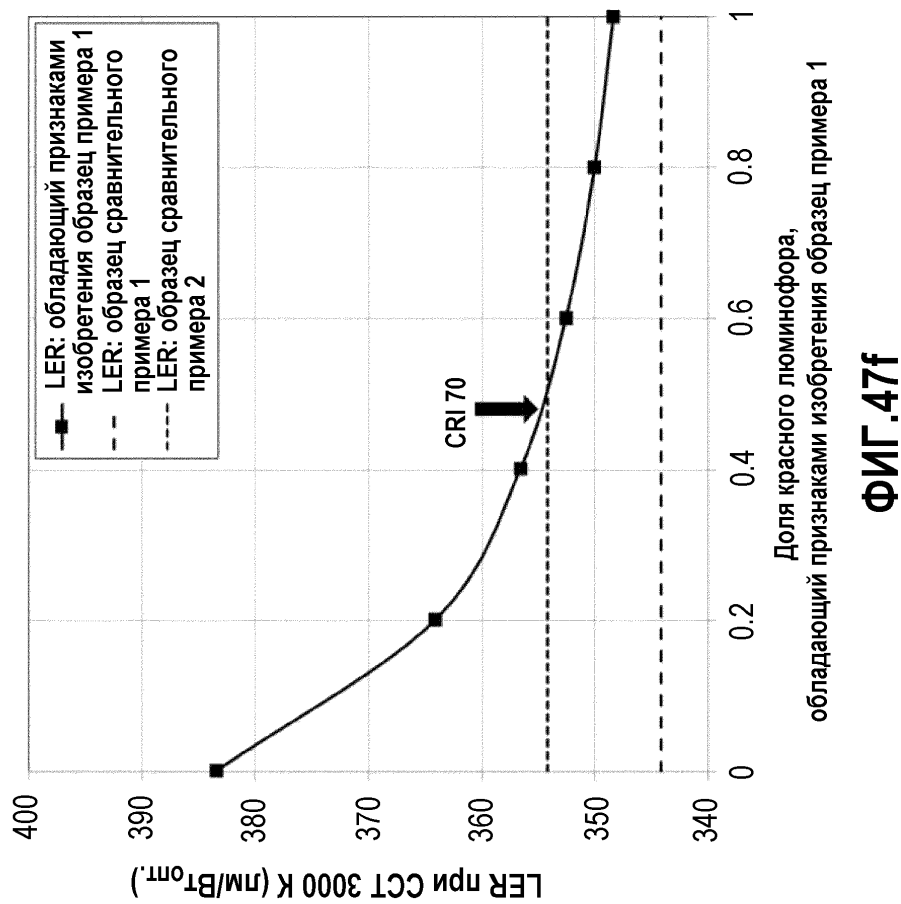
ФИГ. 47d

75/163

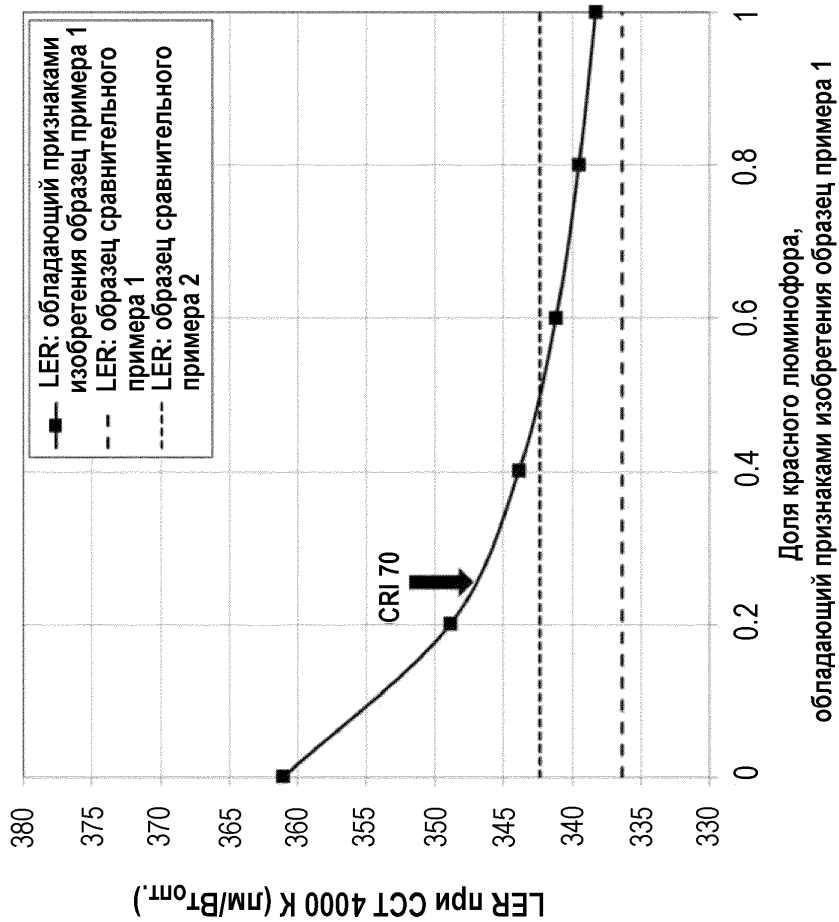


ФИГ.47е

76/163

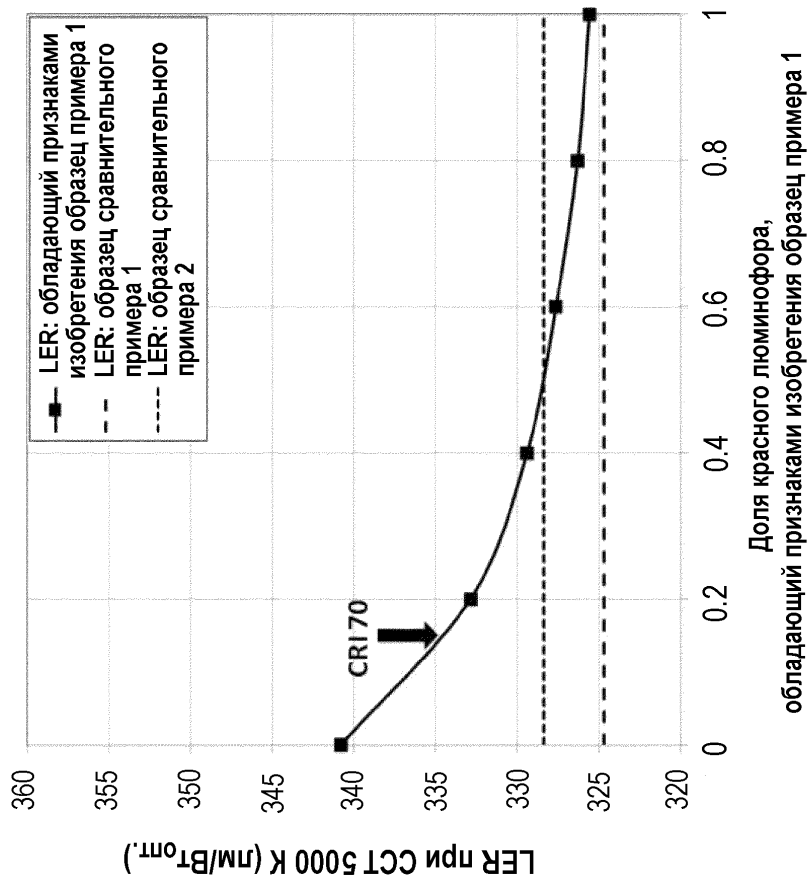


77/163



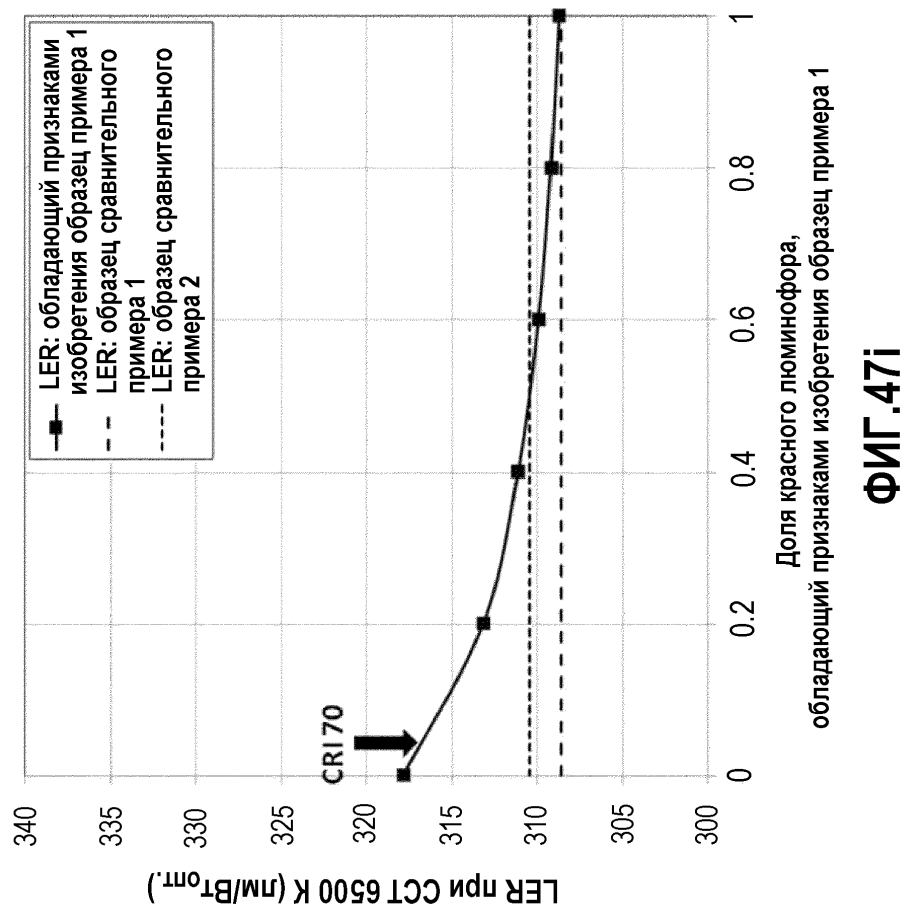
ФИГ.47g

78/163



ФИГ. 47h

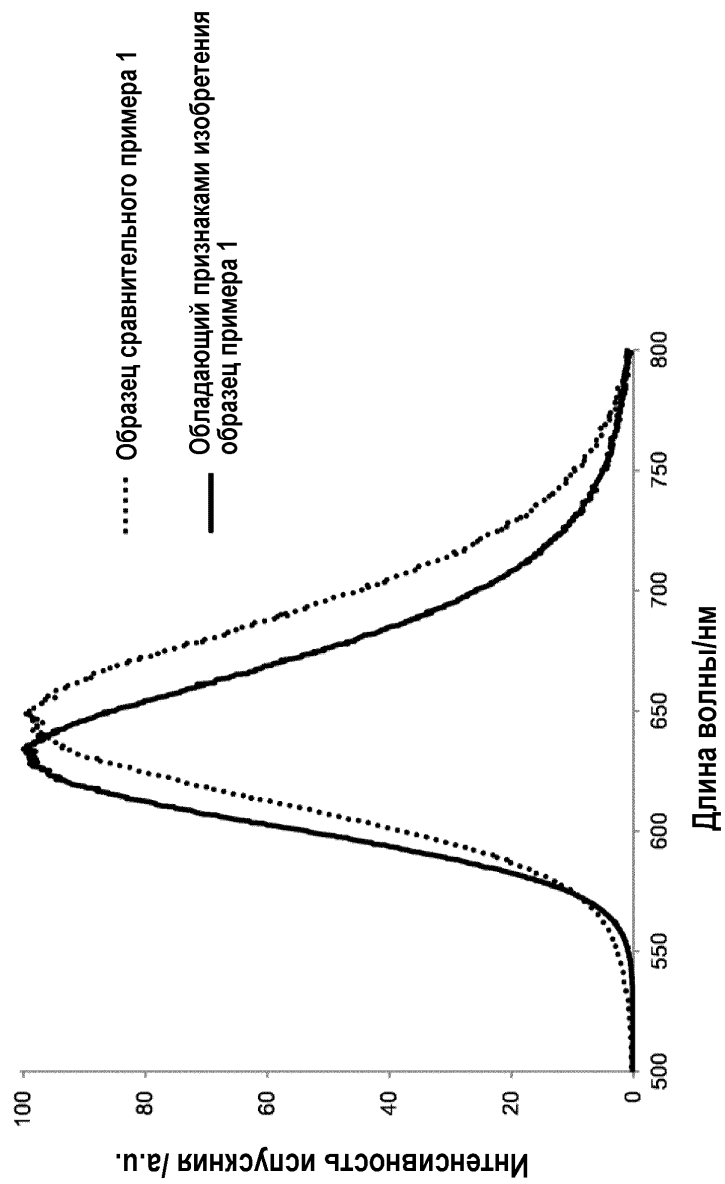
79/163



Люминофор	Номинальная композиция	СIE-x	Доминирующая СIE-y длина волны/нм	FWHM/ нм	LER/ лм/Вт	отн. LER	относительный внешний QE
образец сравнительного примера 1	CaAlSiN3:Eu	0,656	0,341	607,9	89	132	100%
образец варианта осуществления 1	Sr(Sr0.8Ca0.2)Si2Al2N6:Eu (3.7%)	0,659	0,340	608,2	78	172	125%
образец варианта осуществления 2	Sr(Sr0.86Ca0.14)Si2Al2N6:Eu (10%)	0,675	0,324	613,4	80	127	120%
образец варианта осуществления 3	Sr(Sr0.86Ca0.14)Si2Al2N6:Eu (20%)	0,687	0,311	618,8	85	88	99%

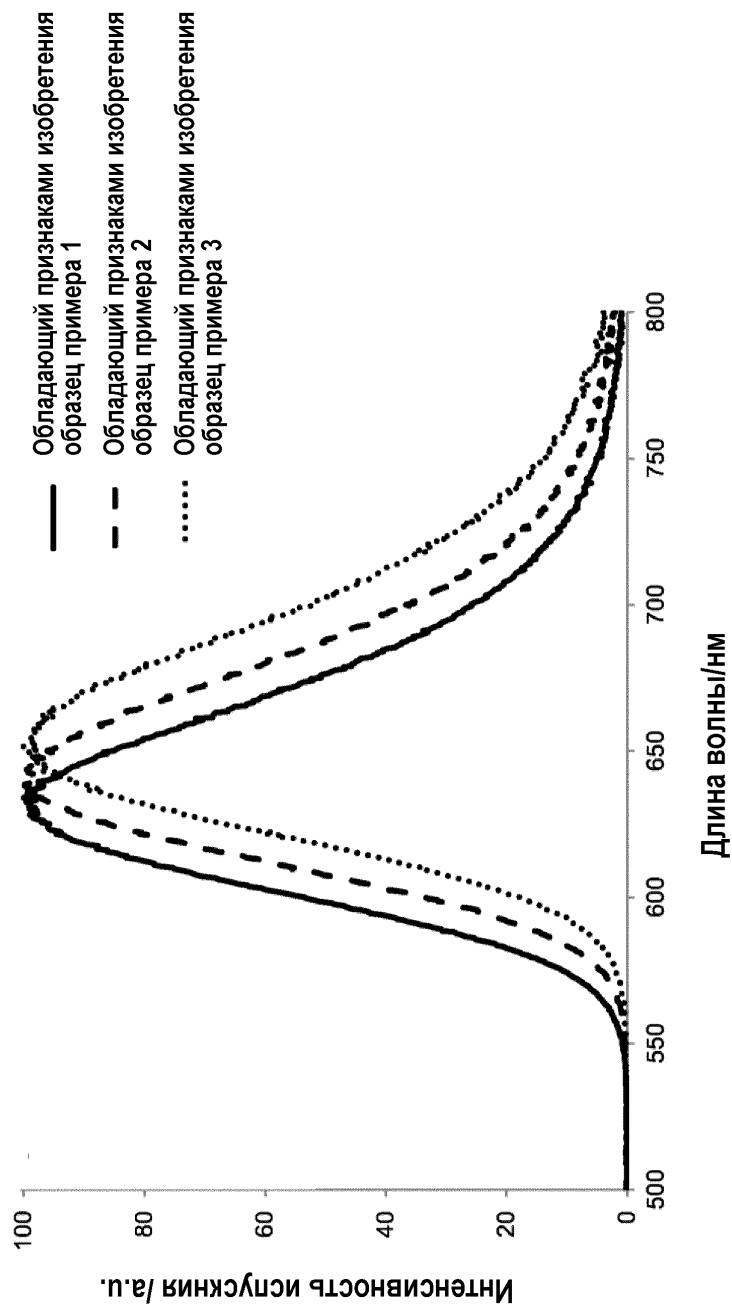
ФИГ.48a

81/163



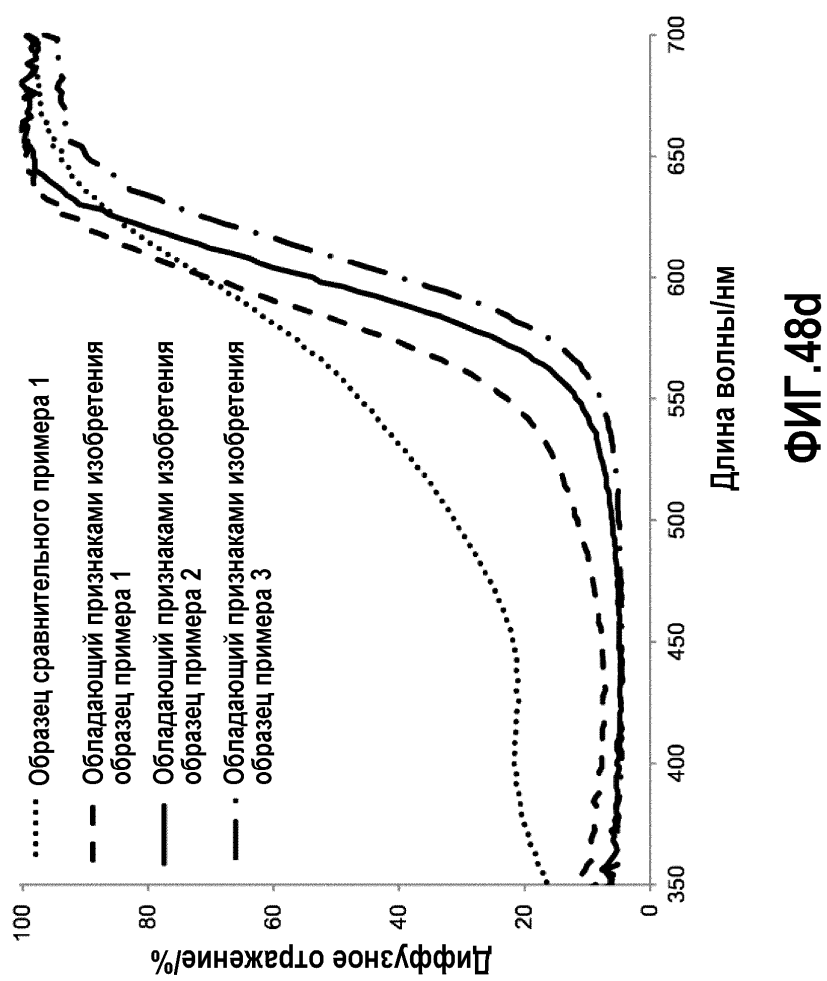
ФИГ.48b

82/163



ФИГ.48с

83/163

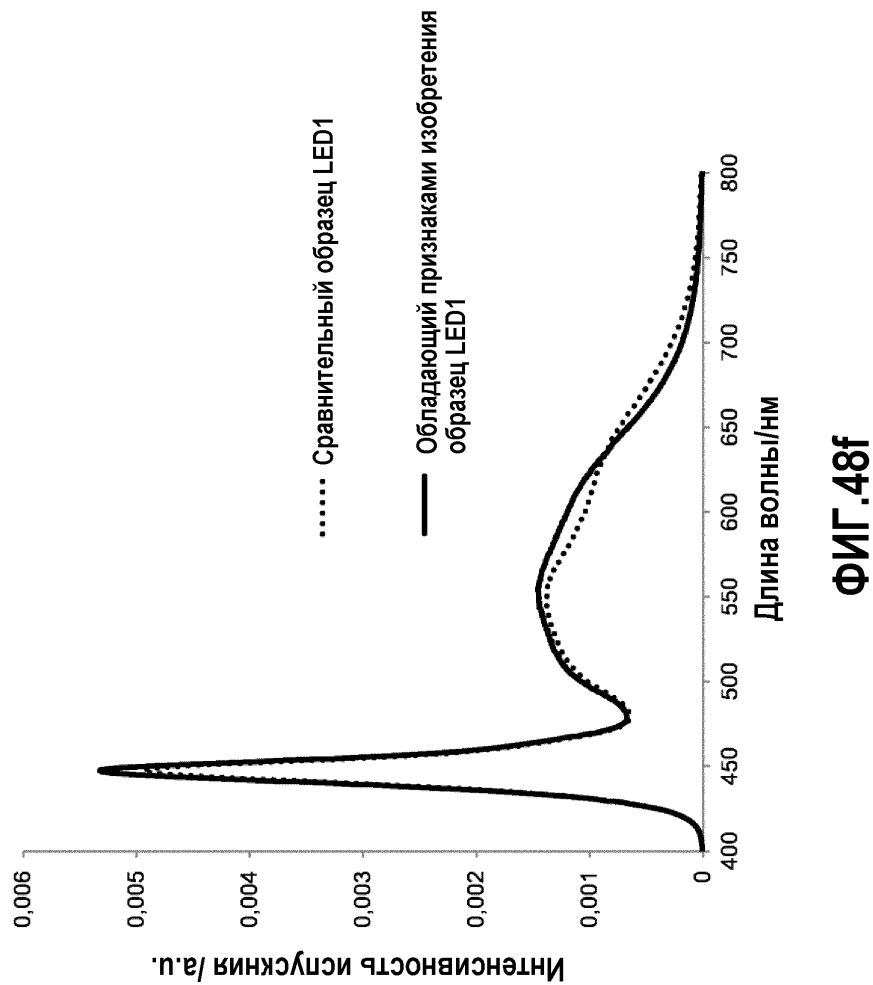


84/163

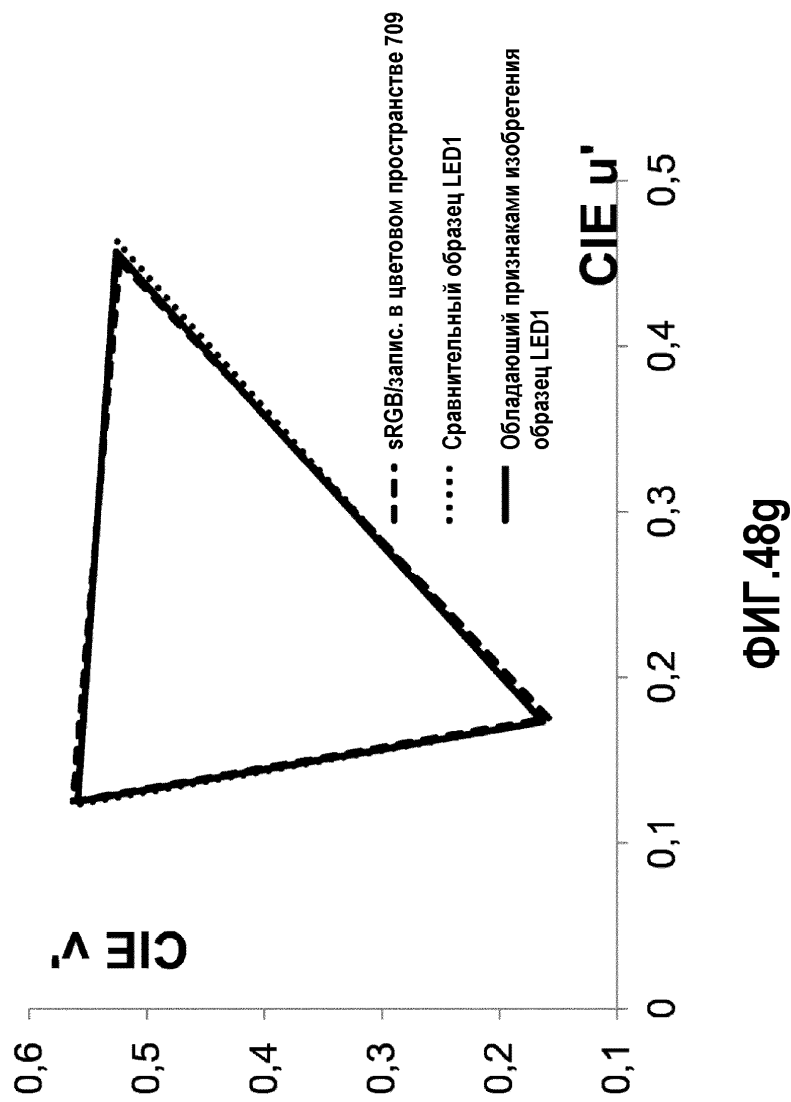
Результат обработки данных	сравнительный образец LED1	вариант осуществления LED1
Доминирующая длина волны LED/nm	452,3	452,3
Зеленый люминофор	LuAG:Ce	LuAG:Ce
Красный люминофор	CaAlSiN3:Eu	Sr(Sr0.8Ca0.2)Si2Al2N6:Eu (3.7%)
Общая концентрация люминофоров	11,8%	13,0%
Соотношение зеленый:красный	6:3:1	31:1
Координаты CIE x/y (нефильтрованный)	0,286 / 0,273	0,286 / 0,272
Координаты CIE u'/v' (нефильтрованный)	0,200 / 0,431	0,201 / 0,430
Координаты CIE x/y (красный канал, фильтрованный)	0,653 / 0,330	0,650 / 0,333
Координаты CIE x/y (зеленый канал, фильтрованный)	0,292 / 0,590	0,295 / 0,587
Координаты CIE x/y (голубой канал, фильтрованный)	0,149 / 0,063	0,149 / 0,062
Координаты CIE u'/v' (красный канал, фильтрованный)	0,463 / 0,525	0,456 / 0,526
Координаты CIE u'/v' (зеленый канал, фильтрованный)	0,123 / 0,559	0,125 / 0,559
Координаты CIE u'/v' (голубой канал, фильтрованный)	0,173 / 0,164	0,173 / 0,163
Перекрытие цветового круга по сравнению с sRGB / запис. 709 в цветовом пространстве x/y	98,2%	98,0%
Перекрытие цветового круга по сравнению с sRGB / запис. 709 в цветовом пространстве u'/v'	98,7%	98,3%
Относительная эффективность преобразования	100%	105%
Относительная LER	100%	104%

ФИГ.48е

85/163



86/163

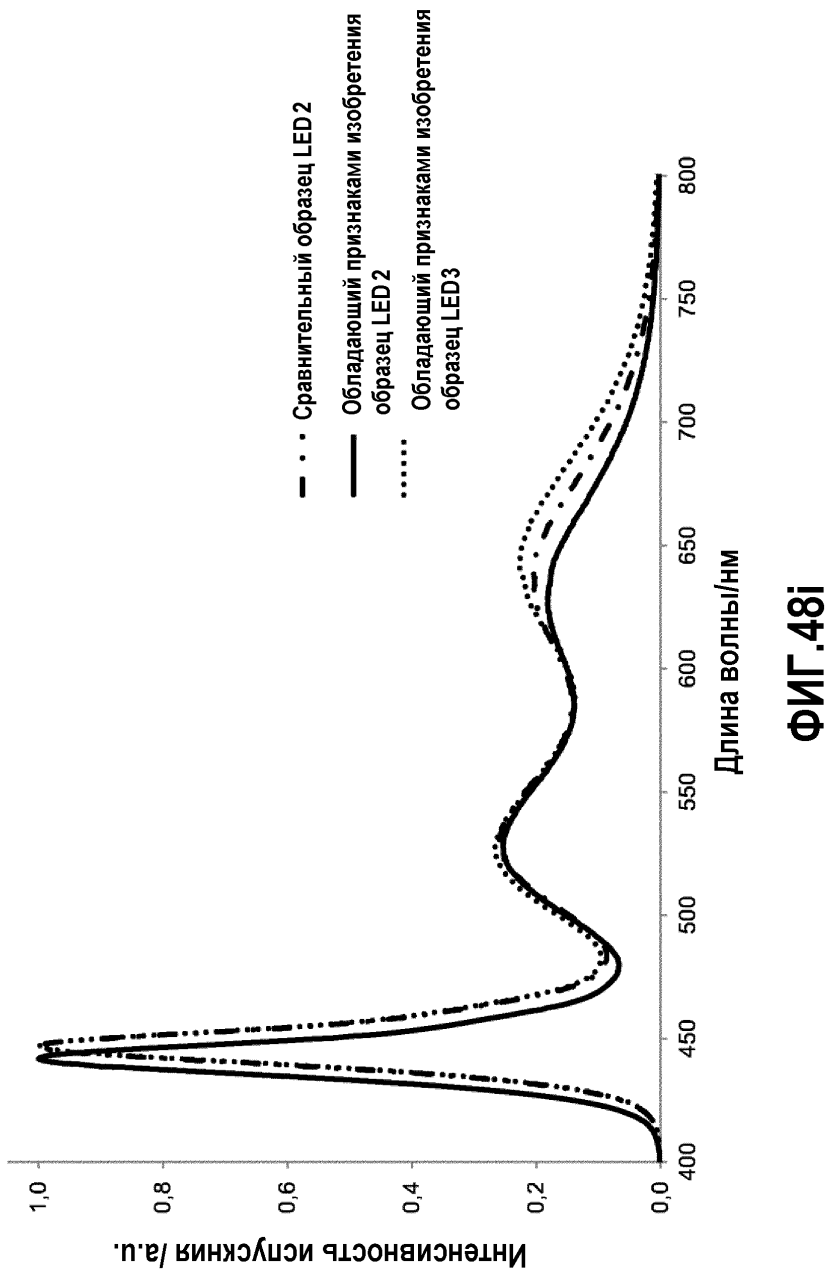


ФИГ.48g

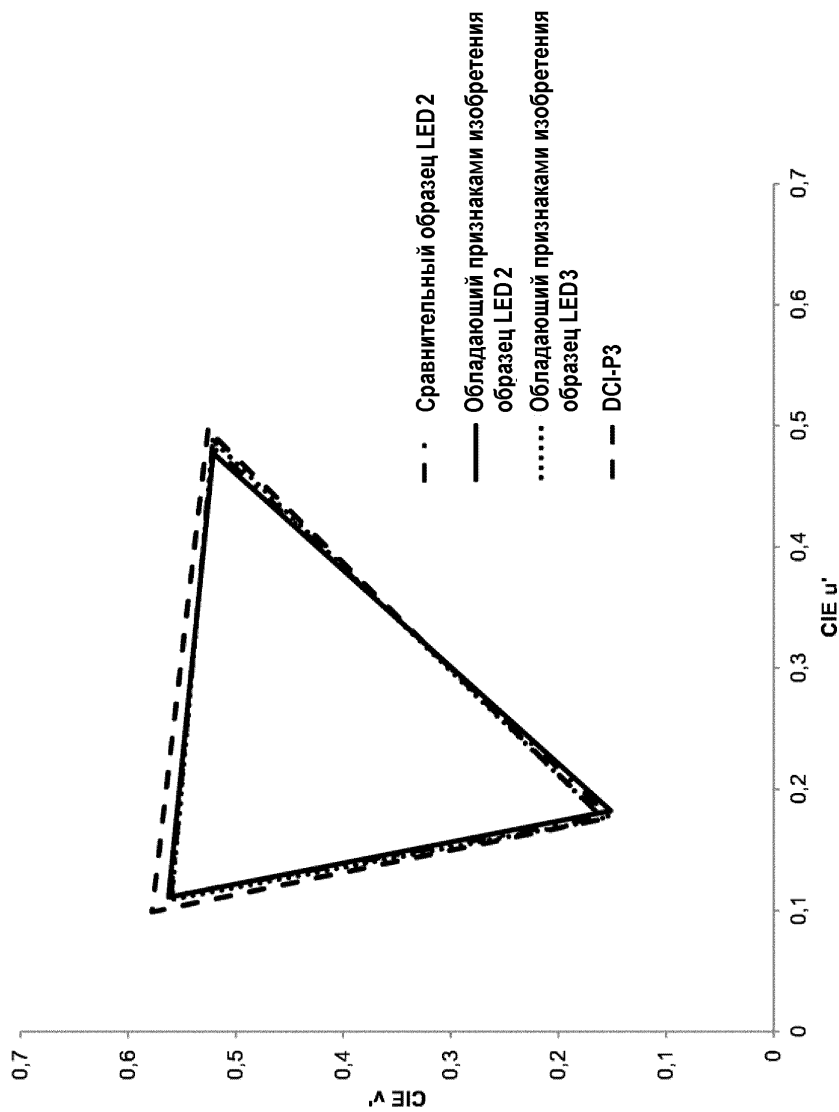
87/163

Результат обработки данных	сравнительный образец LED2	вариант осуществления LED2	вариант осуществления LED3
Доминирующая длина волны LED/нм	450,6	446,9	450,7
Зеленый люминофор	Нитридо-ортосиликат:Eu	Нитридо-ортосиликат:Eu	Нитридо-ортосиликат:Eu
Красный люминофор	CaAlSiN3:Eu	Sr(Sr0.86Ca0.14)Si2Al2N6:Eu (10%)	Sr(Sr0.86Ca0.14)Si2Al2N6:Eu (20
Общая концентрация люминофоров	9,3%	8,8%	11,0%
Соотношение зеленого:красный	2,2:1	13,5:1	12,2:1
Координаты CIE x/y (нефильтрованный)	0,274 / 0,247	0,273 / 0,249	0,274 / 0,249
Координаты CIE u'/v' (нефильтрованный)	0,202 / 0,410	0,200 / 0,412	0,201 / 0,412
Координаты CIE x/y (красный канал, фильтрованный)	0,663 / 0,319	0,657 / 0,319	0,666 / 0,316
Координаты CIE x/y (зеленый канал, фильтрованный)	0,271 / 0,604	0,271 / 0,613	0,265 / 0,604
Координаты CIE x/y (голубой канал, фильтрованный)	0,151 / 0,057	0,154 / 0,057	0,150 / 0,060
Координаты CIE u'/v' (красный канал, фильтрованный)	0,483 / 0,522	0,477 / 0,521	0,488 / 0,521
Координаты CIE u'/v' (зеленый канал, фильтрованный)	0,112 / 0,560	0,111 / 0,562	0,109 / 0,559
Координаты CIE u'/v' (голубой канал, фильтрованный)	0,178 / 0,153	0,182 / 0,151	0,175 / 0,158
Перекрытие цветового круга по сравнению с DCI-P3 в цветовом пространстве x/y	81,6%	81,7%	82,7%
Перекрытие цветового круга по сравнению с DCI-P3 в цветовом пространстве u'/v'	90,5%	89,4%	91,7%

ФИГ.48h



89/163



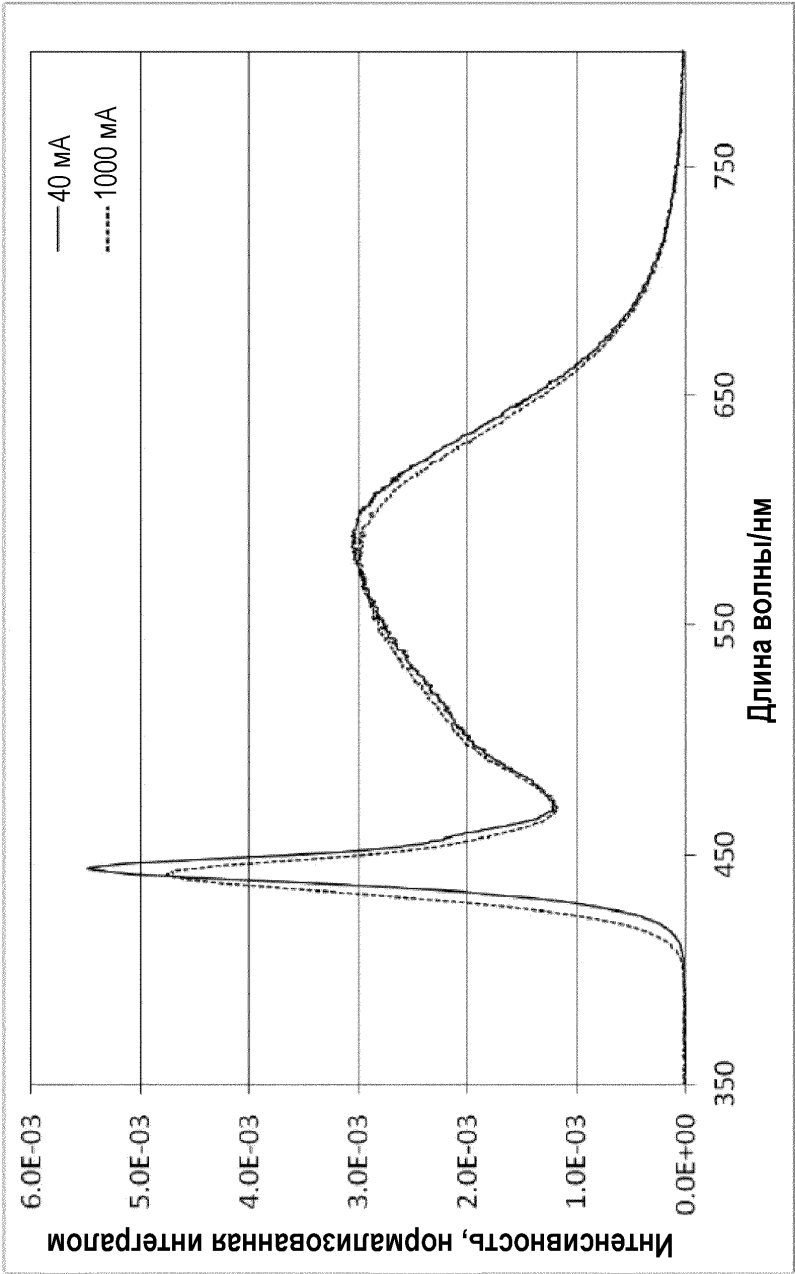
ФИГ.48j

90/163

Ток/мА	CIE-x (образец сравн. примера 1)	CIE-y (образец сравн. примера 1)	CIE-x (обладающий признаками изобретения образец примера 1)	CIE-y (обладающий признаками изобретения образец примера 1)	$\Phi_{\text{V(заполн. залив.)}}/\Phi_{\text{e(чистая залив.)}}$	Отн. LER (световая эффективность)
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%

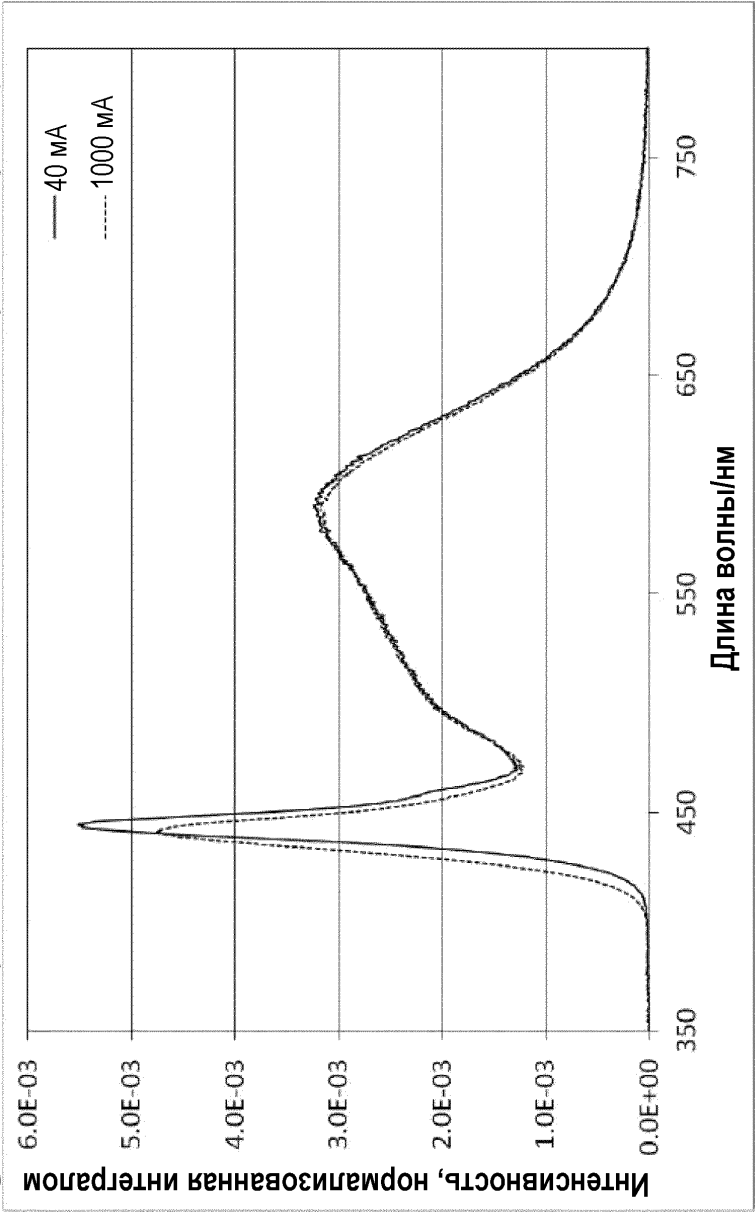
ФИГ.49а

91/163

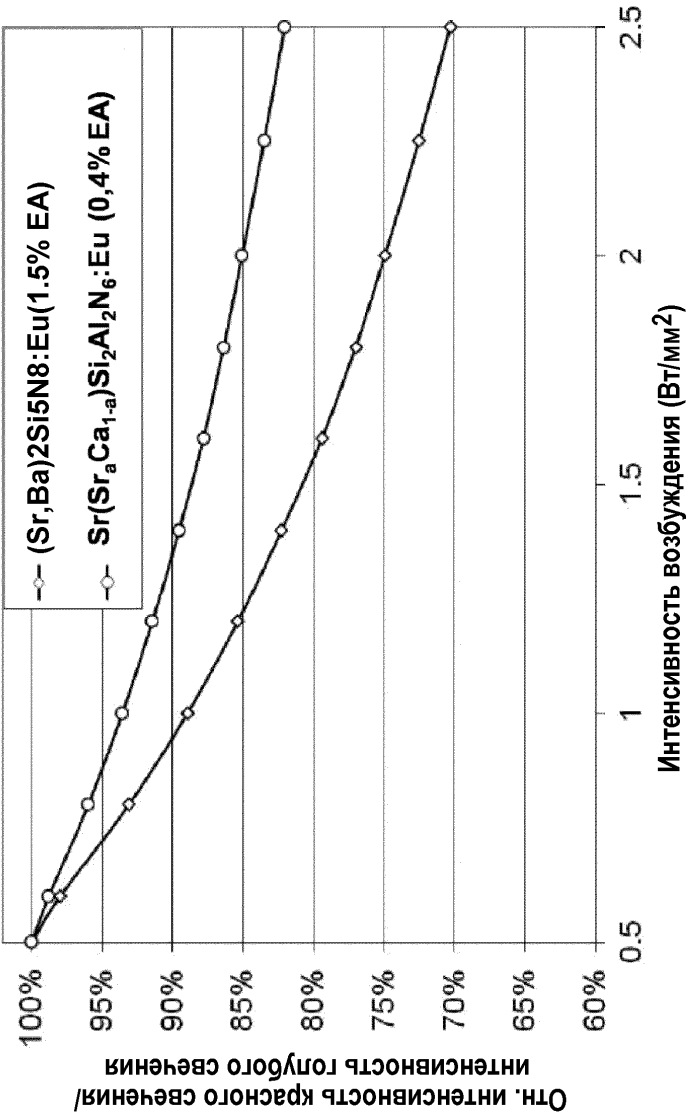


ФИГ. 49b

92/163

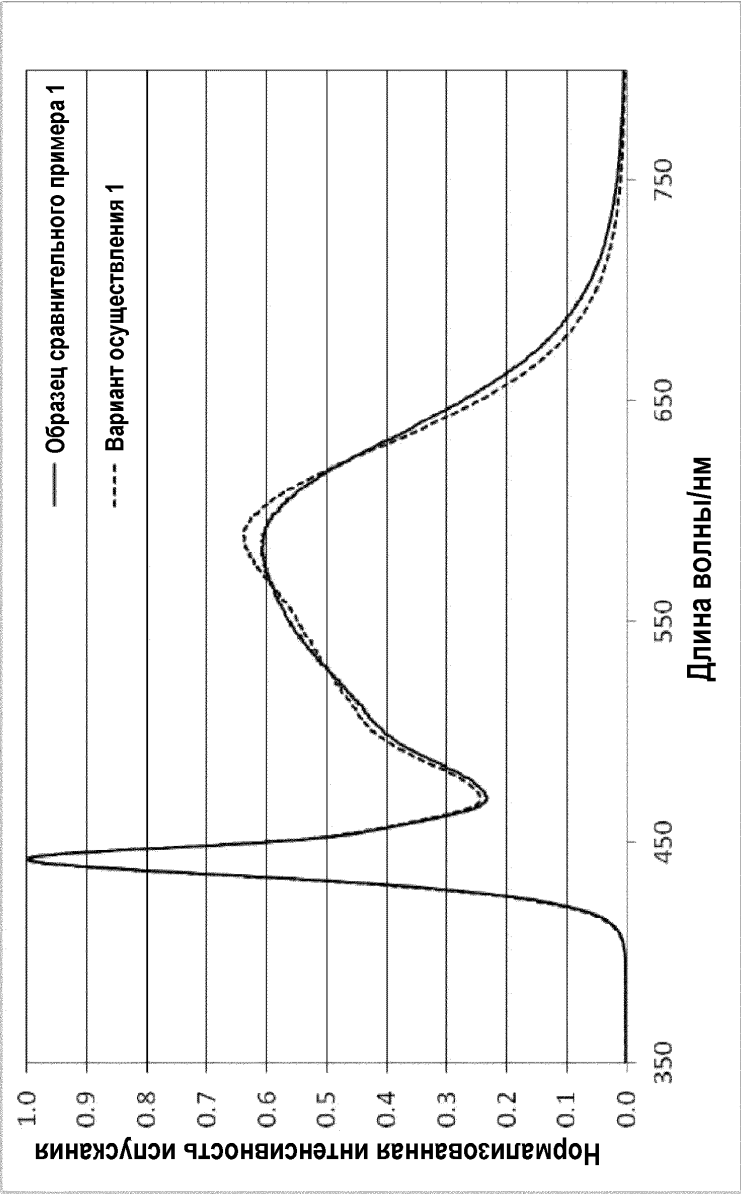


ФИГ. 49с



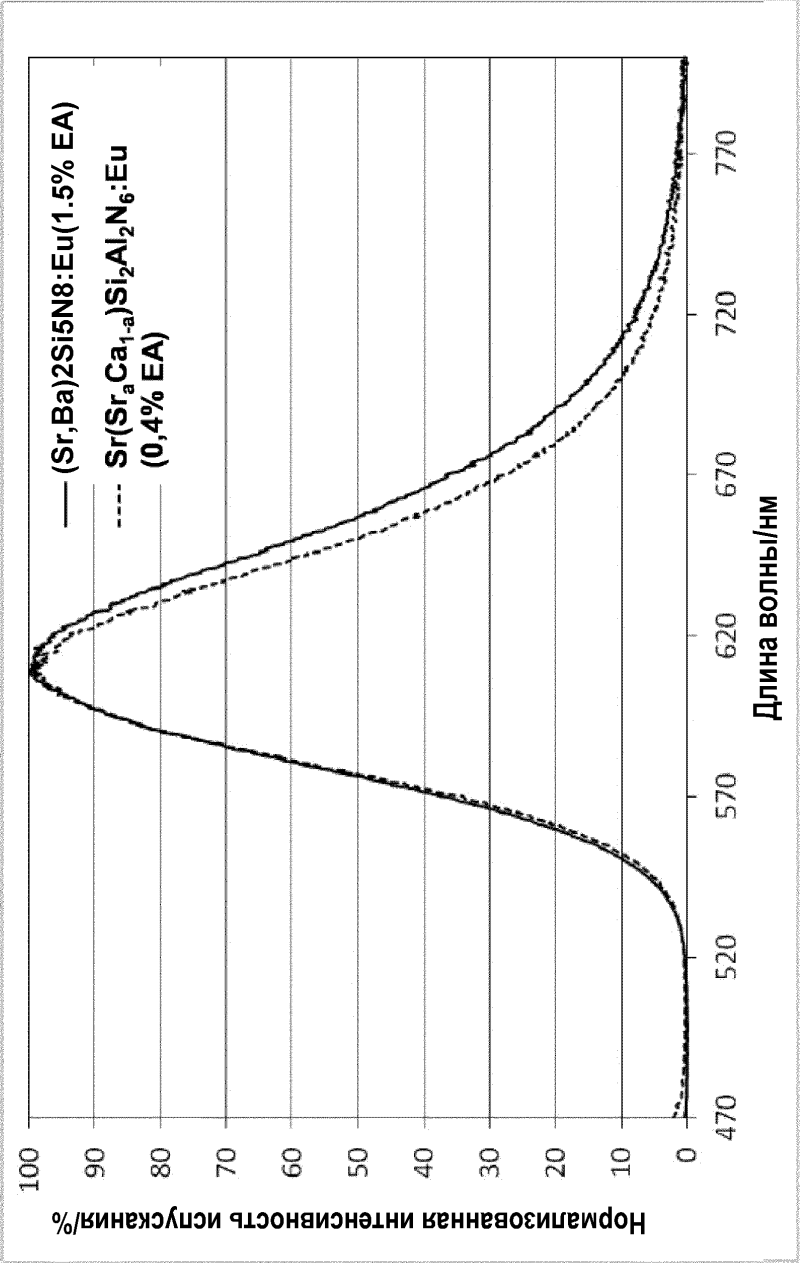
ФИГ. 49d

94/163

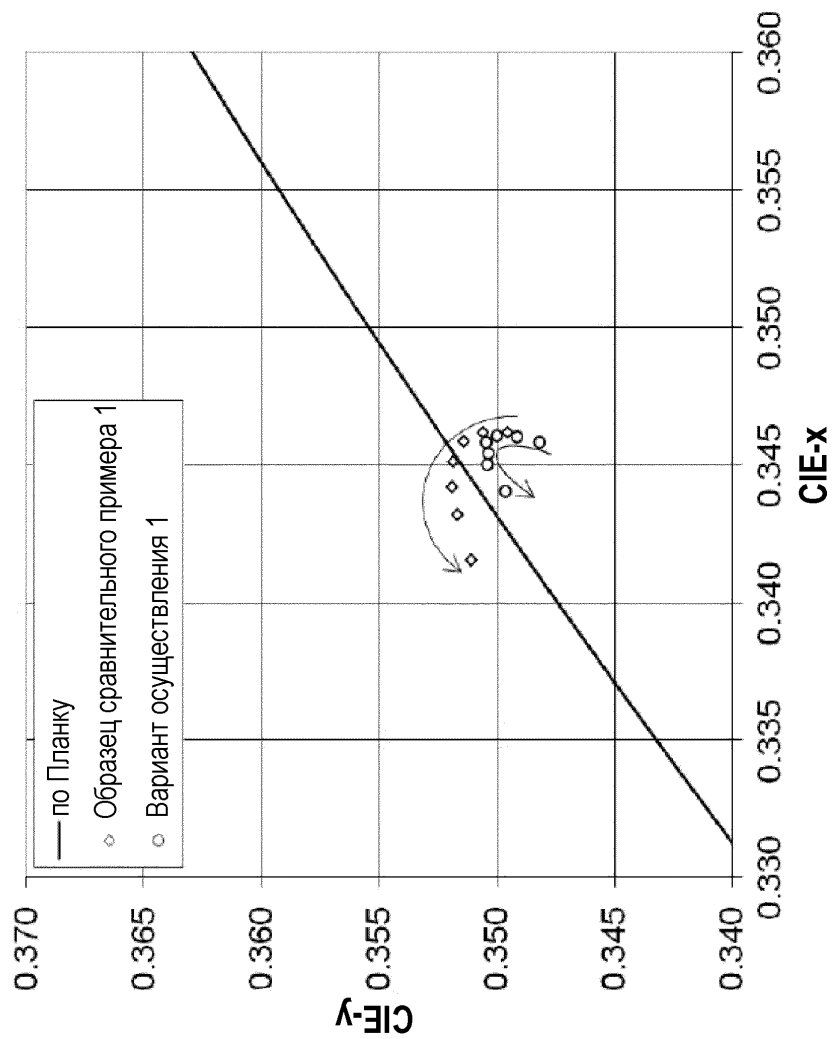


ФИГ. 49е

95/163



ФИГ. 49f



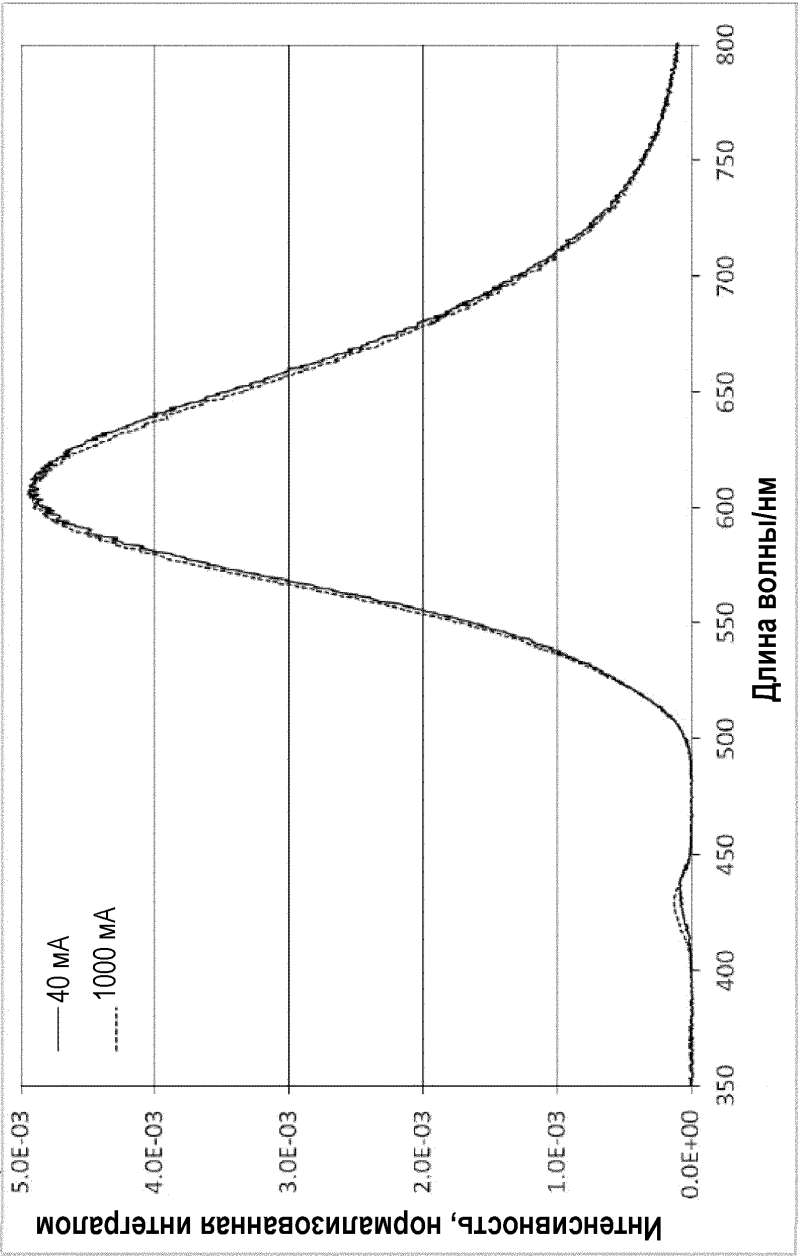
ФИГ.49g

97/163

Ток/мА	СIE-х (образец сравн. примера 2)	СIE-у (образец сравн. примера 2)	СIE-х (обладающий признаками изобретения образец примера 2)	СIE-у (обладающий признаками изобретения образец примера 2)	$\Phi_{\text{у(заполн. заливе.)}}/\Phi_{\text{е(чистая заливе.)}}$	Отн. LER (световая эффективность)
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%

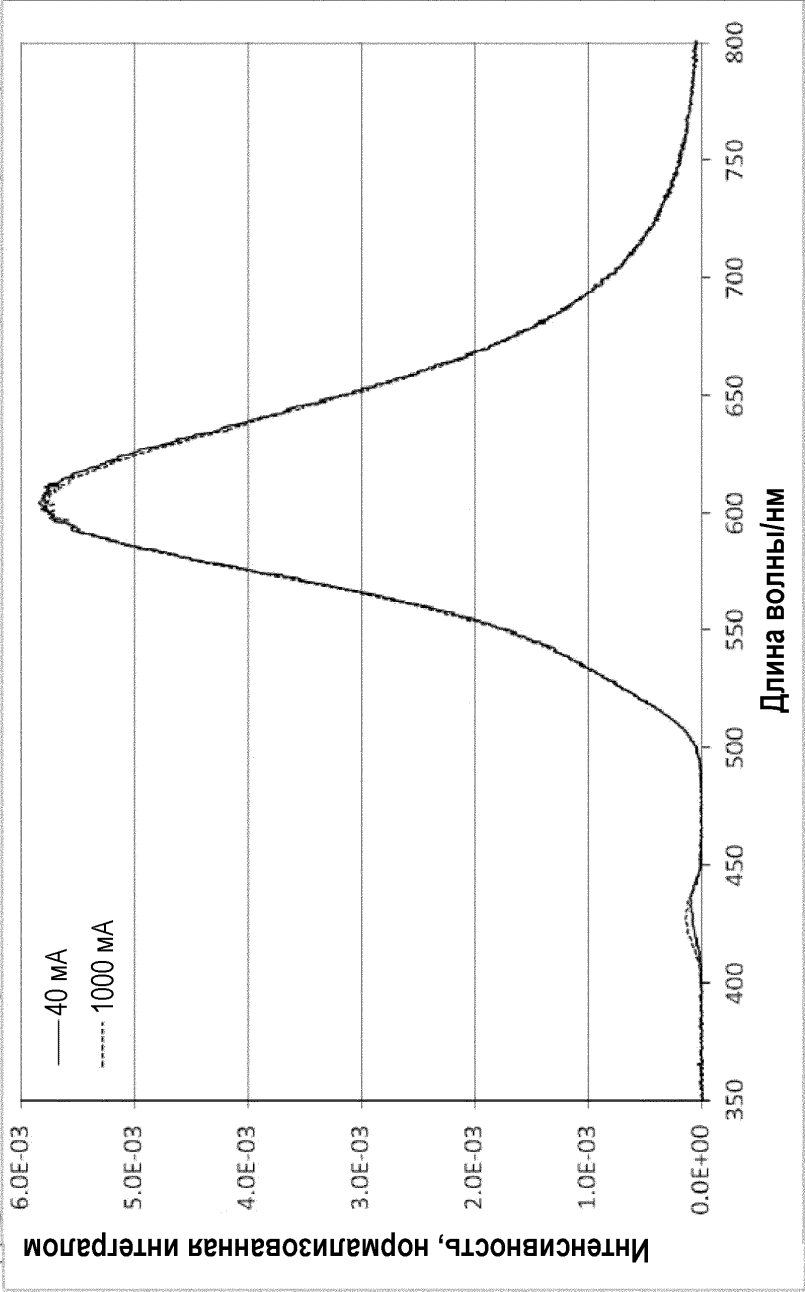
ФИГ.50а

98/163

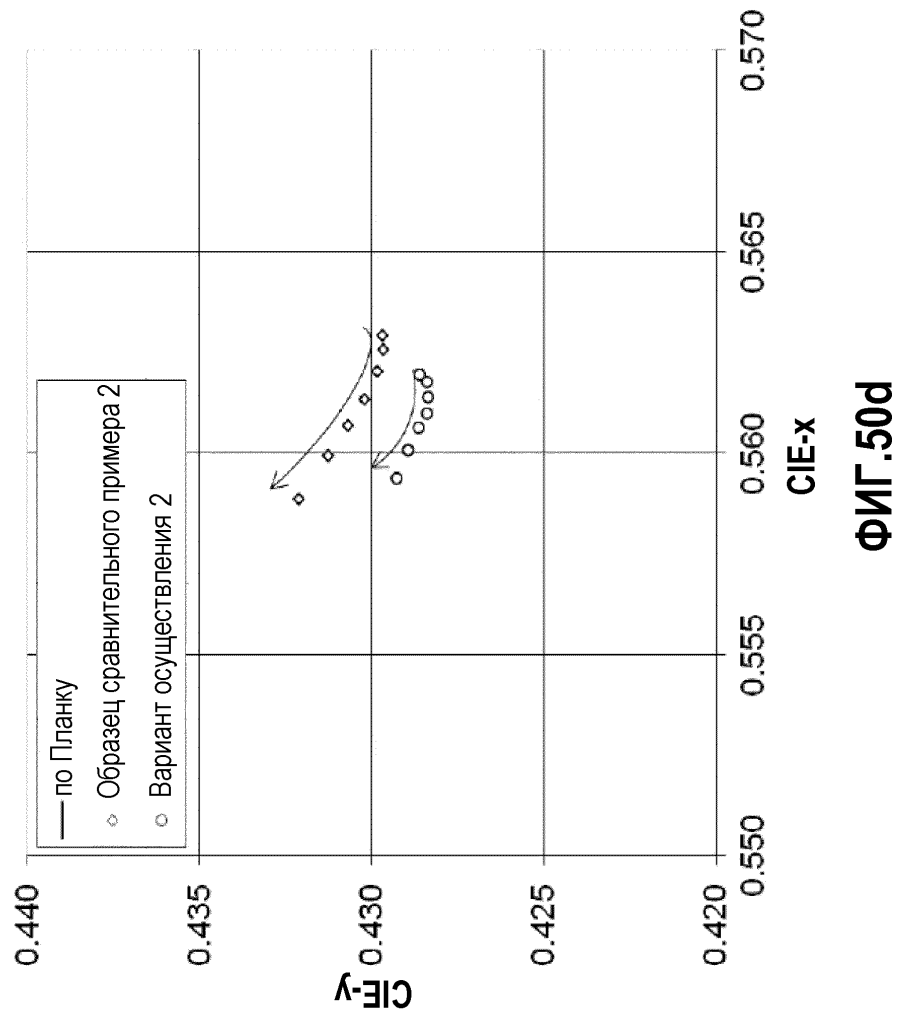


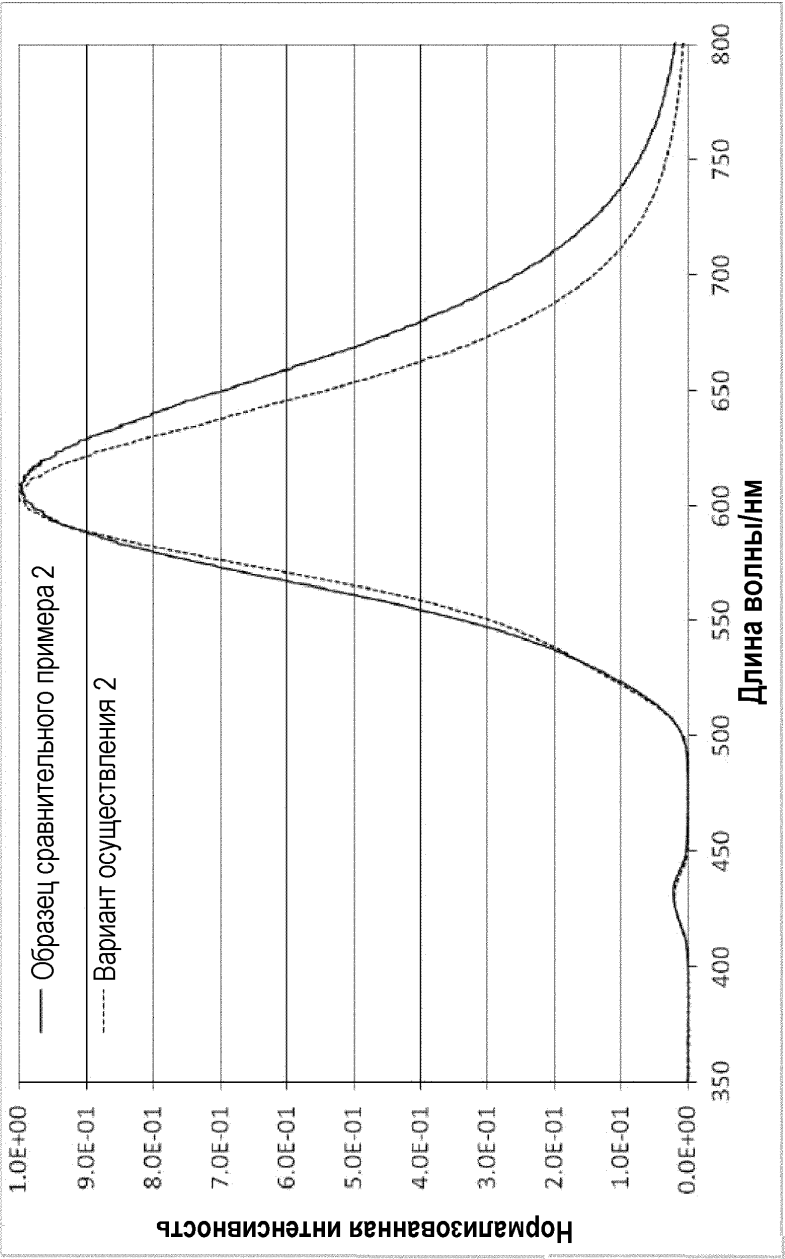
ФИГ. 50b

99/163



ФИГ. 50с

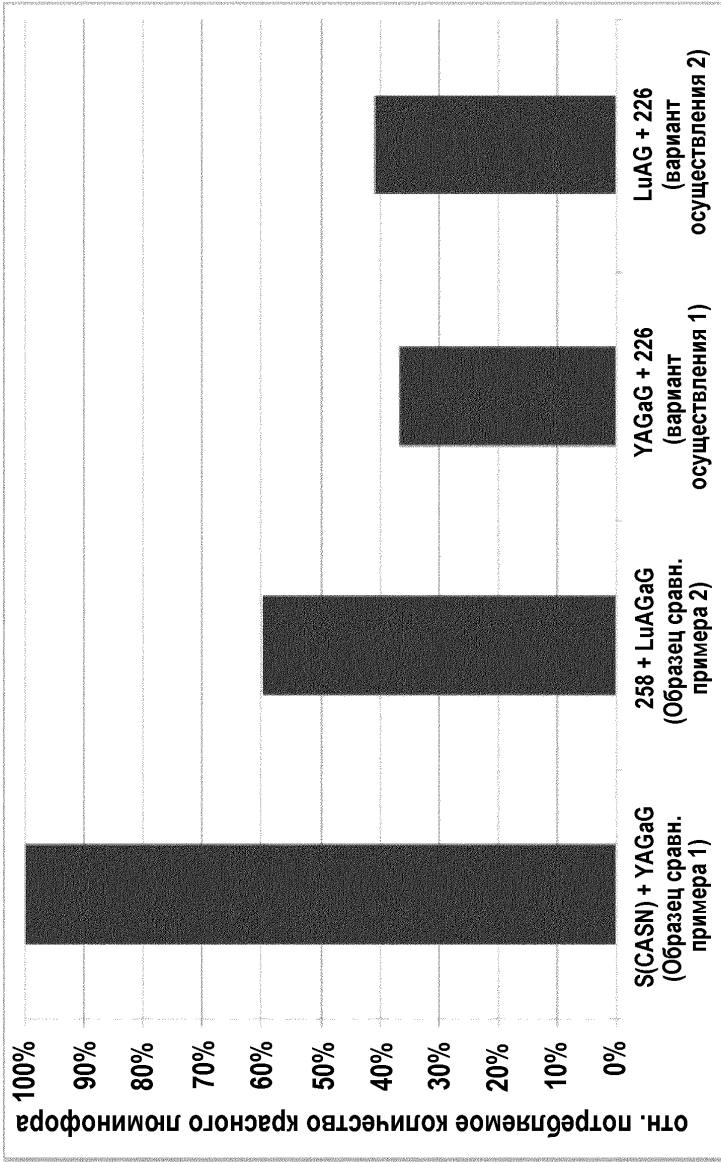




ФИГ.50е

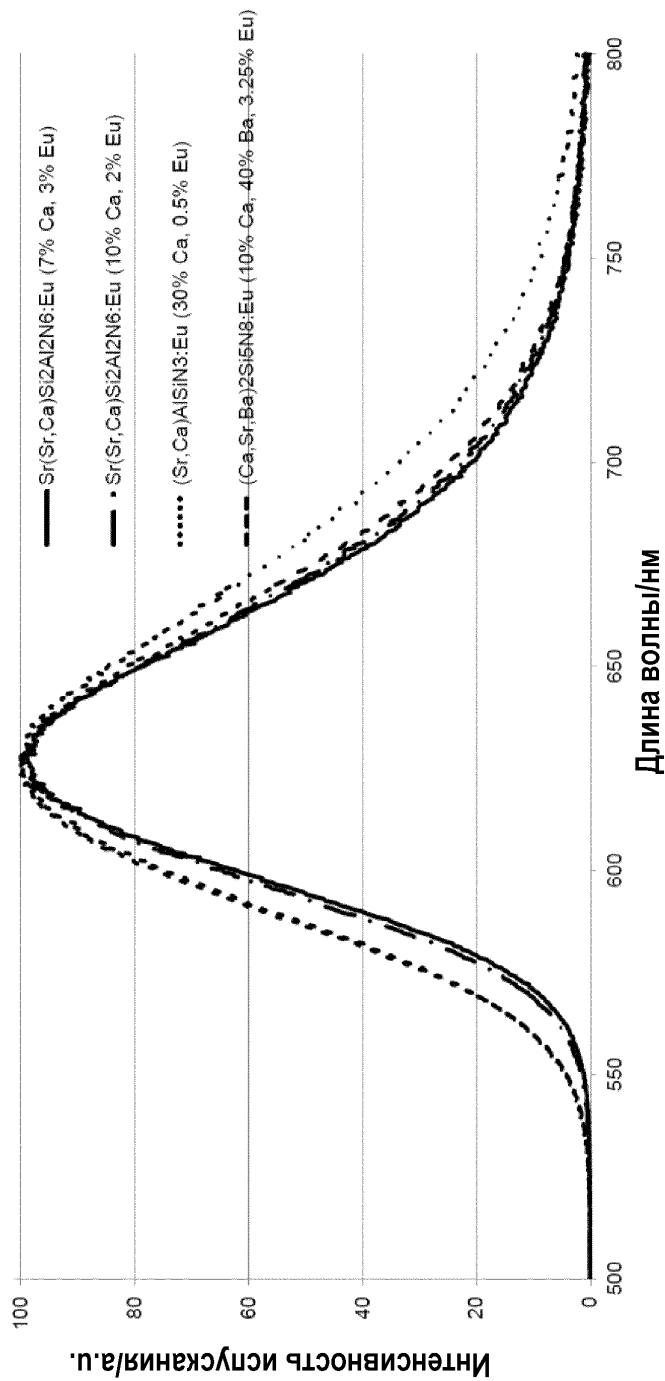
Пример	$\lambda_{\text{дром}}(\text{голубой LED})$	Композиция зеленого люминофора	Композиция красного люминофора	Общая концентр. люмино-форов (%) по массе)	Соотнош. зеленый/красный	Абс. конц. люмино-фора (%) по массе)	Абс. конц. красного люмино-фора (%) по массе)	ССТ/К	CRI	R9	Отн. эффективность преобразования
Образец сравн. примера 1	446	$\text{Y}_3(\text{Al}_{0,9}\text{Ga}_{0,1})_5\text{O}_{12} \cdot \text{Ce}$ (ca 2% Ce)	$\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{AlSiN}_3 \cdot \text{Eu}$ (0,5% Eu)	15,0%	2,0	10,0%	5,0%	2713	81	9	101%
Образец сравн. примера 2	446	$\text{Lu}_3(\text{Al}_{0,75}\text{Ga}_{0,25})_5\text{O}_{12} \cdot \text{Ce}$ (ca 2,5 % Ce)	$(\text{Ca}_{0,1}\text{Sr}_{0,4}\text{Ba}_{0,5})_2\text{Si}_5\text{N}_8 \cdot \text{Eu}$ (3,25% Eu)	16,7%	4,6	13,7%	3,0%	2680	80	11	100%
Обладающий признаками изобретения образец примера 1	446	$\text{Y}_3(\text{Al}_{0,9}\text{Ga}_{0,1})_5\text{O}_{12} \cdot \text{Ce}$ (ca 2% Ce)	$\text{Sr}(\text{Sr}_{0,86}\text{Ca}_{0,14})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6 \cdot \text{Eu}$ (3% Eu)	15,7%	7,55	13,9%	1,8%	2708	83	10	107%
Обладающий признаками изобретения образец примера 2	446	$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} \cdot \text{Ce}$ (ca 1,5 % Ce)	$\text{Sr}(\text{Sr}_{0,80}\text{Ca}_{0,20})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6 \cdot \text{Eu}$ (2% Eu)	27,5%	12,4	25,4%	2,1%	2685	81	9	110%

ФИГ.51a



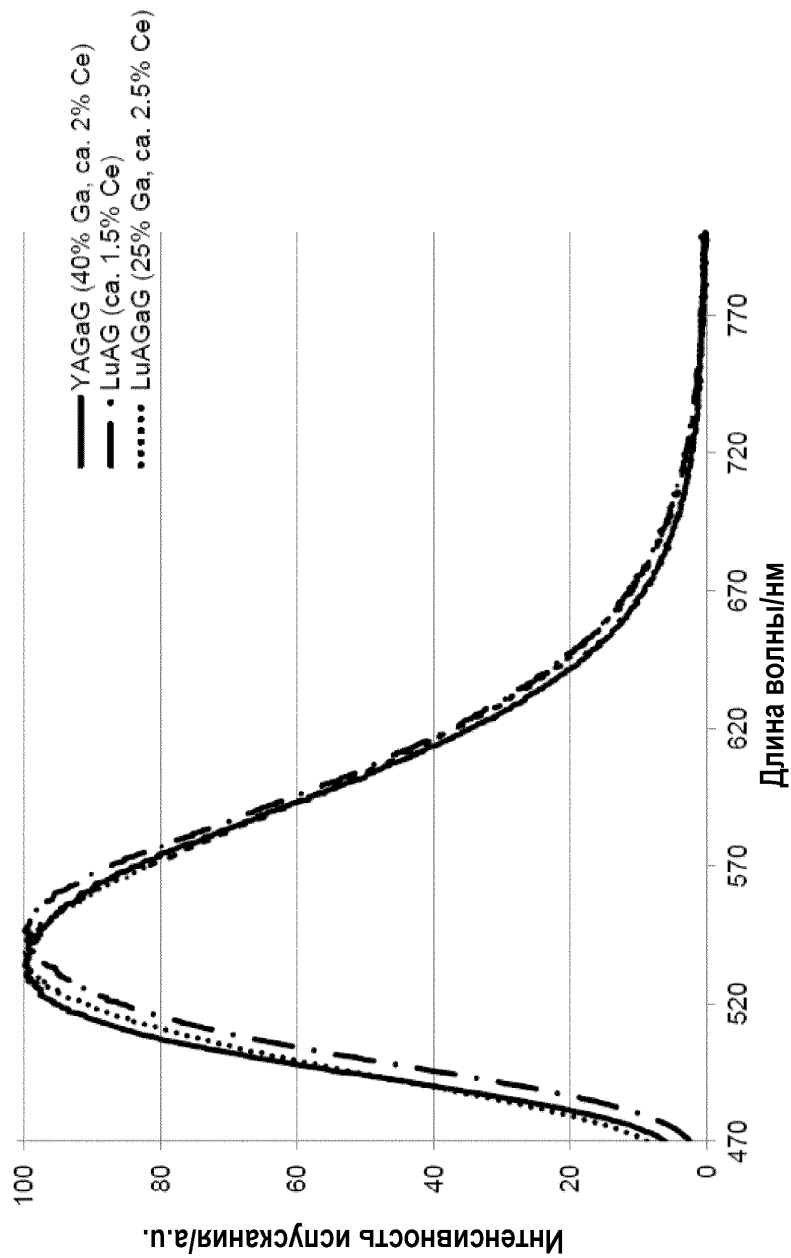
ФИГ. 51b

104/163

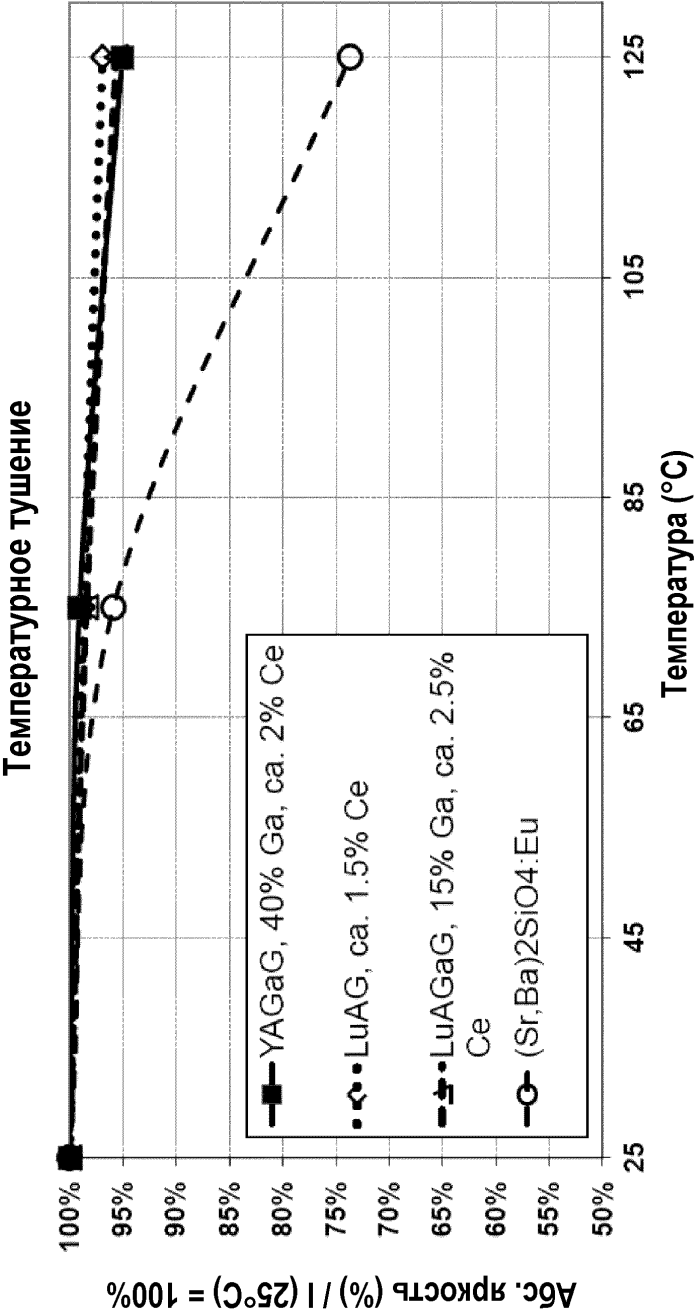


ФИГ. 51с

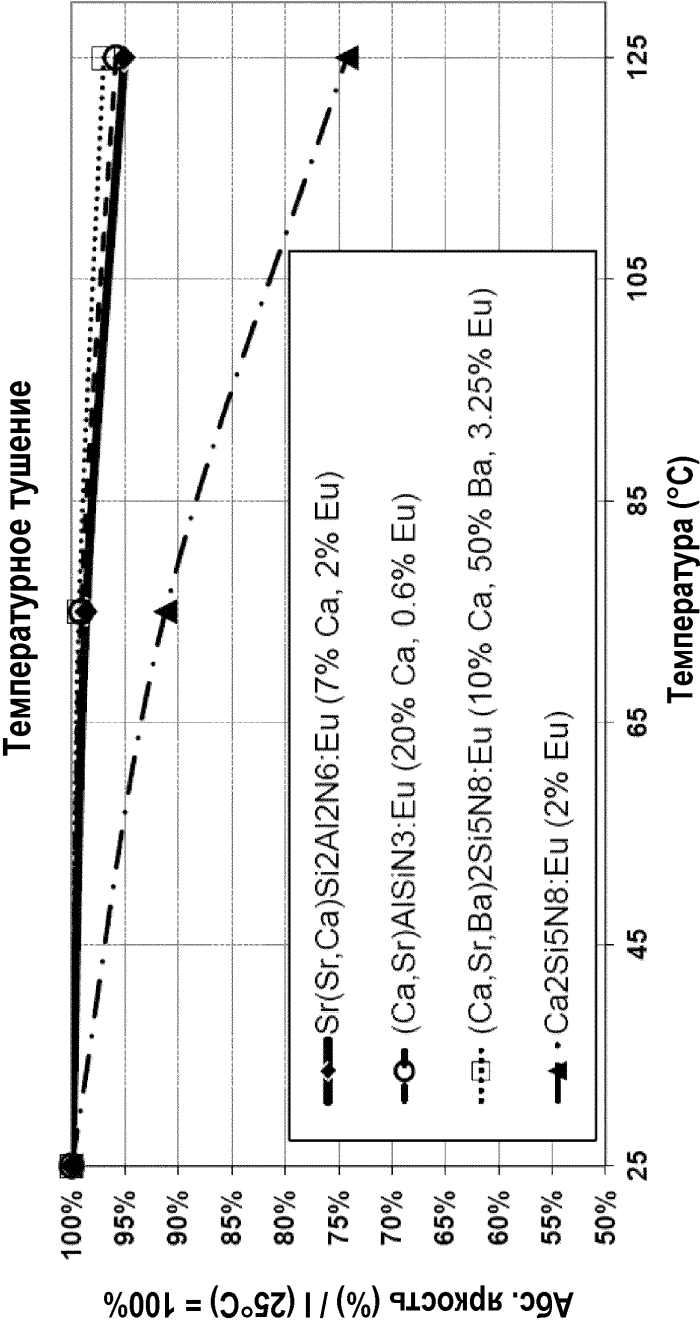
105/163



ФИГ. 51d

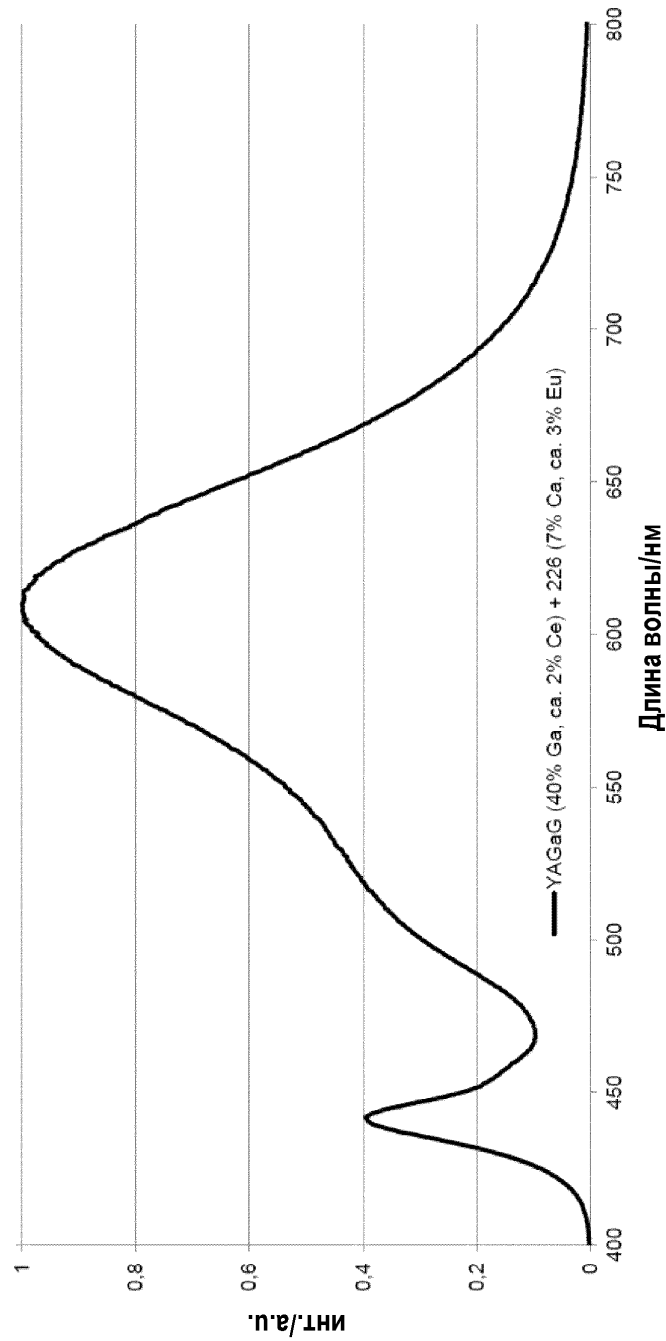


ФИГ.51е



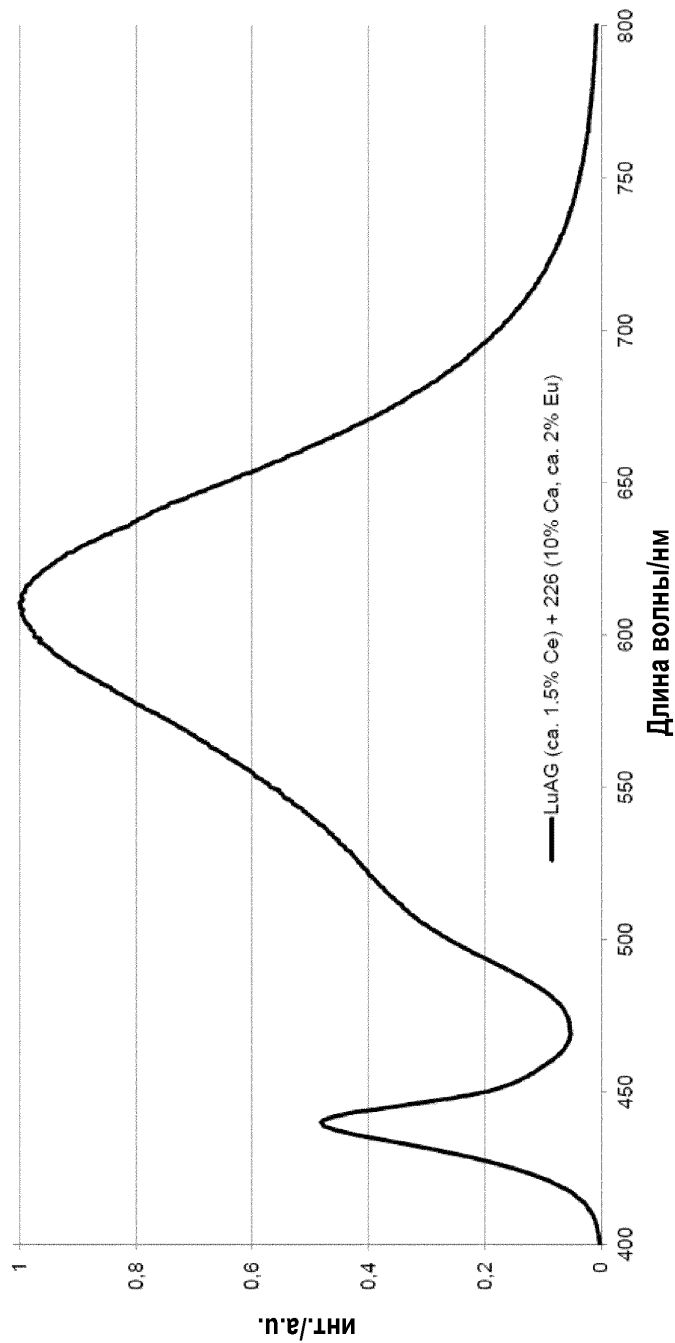
ФИГ.51f

108/163



ФИГ. 51g

109/163



ФИГ. 51h

110/163

Примеры	Длина волны LED λ _{дом./} нм	Зеленый	Красный	Общая конц.	Соотн. зел./кр.	Абс. конц. зеленого люминофора	Абс. конц. люминофора	CCT/ К	CRI R9	Относ. эффективность преобразования
Образец сравн. примера 1	446	(Lu,Ce) ₃ (Al,Ga) ₅ O ₁₂ (25% Ga, са. 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%
Облад. признаками изобр. образец примера 1	446	(Lu,Ce) ₃ (Al,Ga) ₅ O ₁₂ (25% Ga, са. 2.5% Ce)	Sr(Sr _{0,84} Ca _{0,16})Al ₂ Si ₂ N ₆ :4,7% Eu	18,8%	12,60	17,4%	1,4%	2711	91	42 109%
Облад. признаками изобр. образец примера 2	446	(Lu,Ce) ₃ (Al,Ga) ₅ O ₁₂ (25% Ga, са. 2% Ce)	Sr(Sr _{0,84} Ca _{0,16})Al ₂ Si ₂ N ₆ :4,7% Eu	20,3%	15,00	19,0%	1,3%	2707	93	49 105%
Облад. признаками изобр. образец примера 3	446	(Lu,Ce) ₃ (Al,Ga) ₅ O ₁₂ (25% Ga, са. 2% Ce)	Sr(Sr _{0,8} Ca _{0,2})Al ₂ Si ₂ N ₆ :3,7% Eu	20,5%	12,40	19,0%	1,5%	2670	91	40 107%
Облад. признаками изобр. образец примера 4	446	(Lu,Ce) ₃ (Al,Ga) ₅ O ₁₂ (25% Ga, са. 1.8% Ce)	Sr(Sr _{0,8} Ca _{0,2})Al ₂ Si ₂ N ₆ :3,7% Eu	20,5%	13,00	19,0%	1,5%	2726	92	44 109%

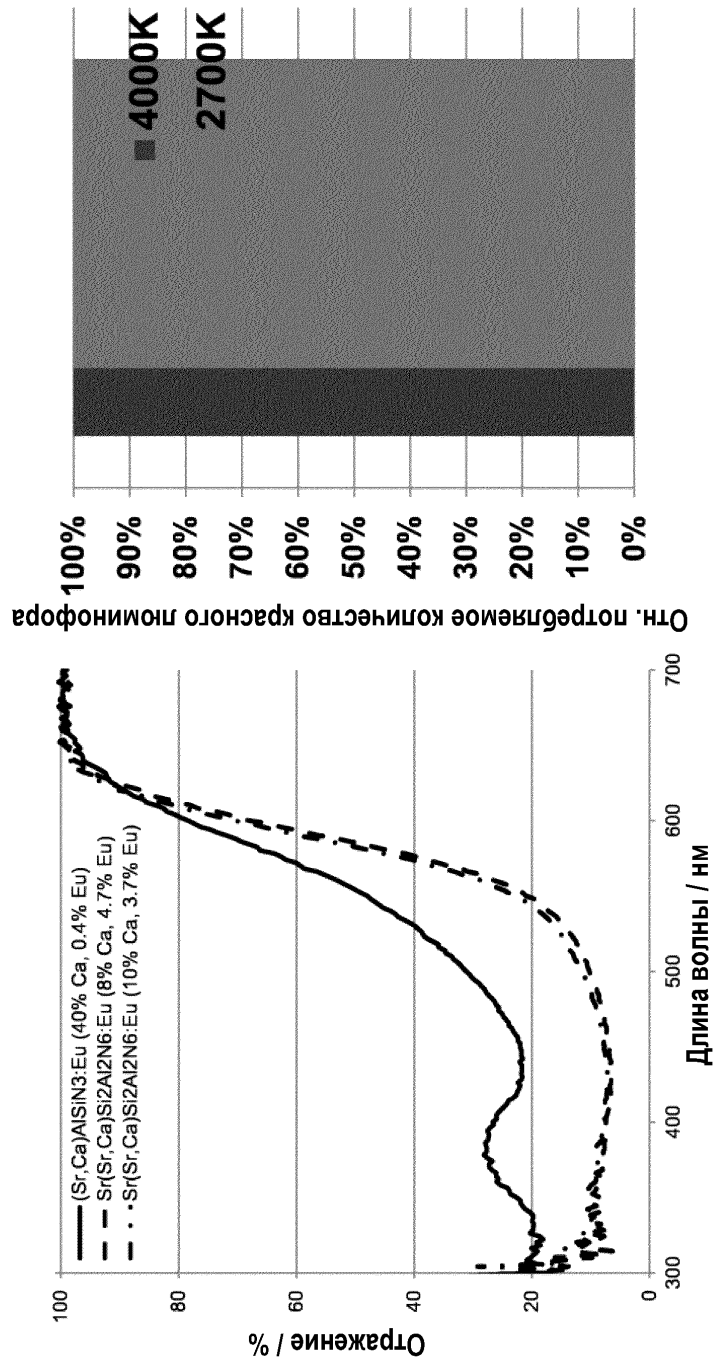
ФИГ.52а

111/163

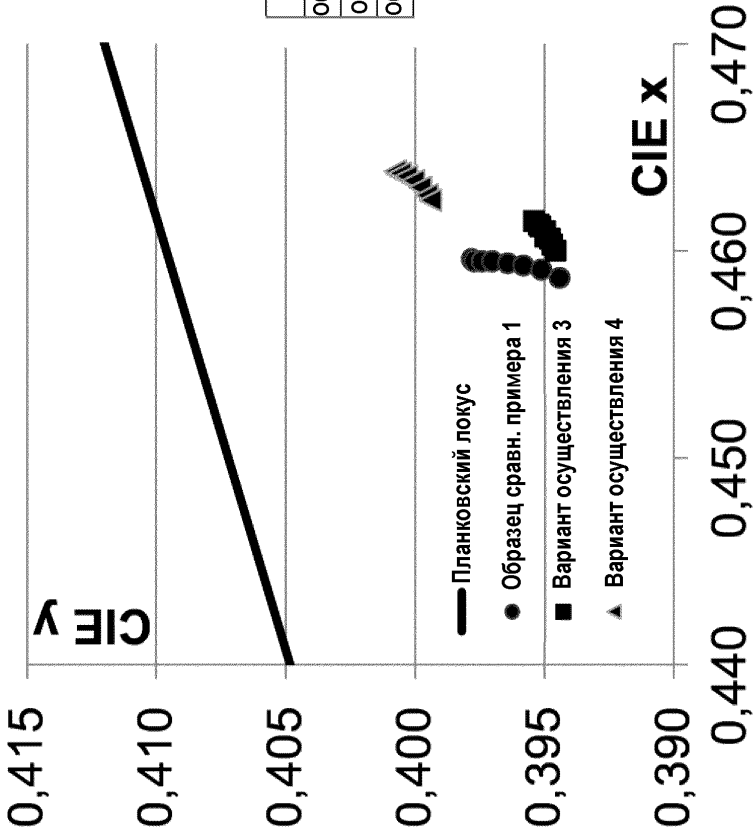
Примеры	Длина волны LED I _{дом.} /нм	Зеленый	Красный	Общая			Абс. конц.			Эффектив- ность преобра- зования
				конц.	Соотн. зел./кр.	зеленого люмино- фора	Абс. конц.	люмино- фора	красного люмино- фора	
Образец сравн. примера 1	446	(Lu,Ce)3(Al,Ga)5O12 (25% Ga, са. 2.5% Ce)	(Sr0.4Ca0.6)AlSiN3:0.4% Eu	18,0%	2,78	13,2%	4,8%	2673	92	55
Облад. признаками изобр. образец примера 1	446	(Lu,Ce)3(Al,Ga)5O12 (25% Ga, са. 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
Образец сравн. примера 1	446	(Lu,Ce)3(Al,Ga)5O12 (25% Ga, са. 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
Облад. признаками изобр. образец примера 1	446	(Lu,Ce)3(Al,Ga)5O12 (25% Ga, са. 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

ФИГ.52b

112/163



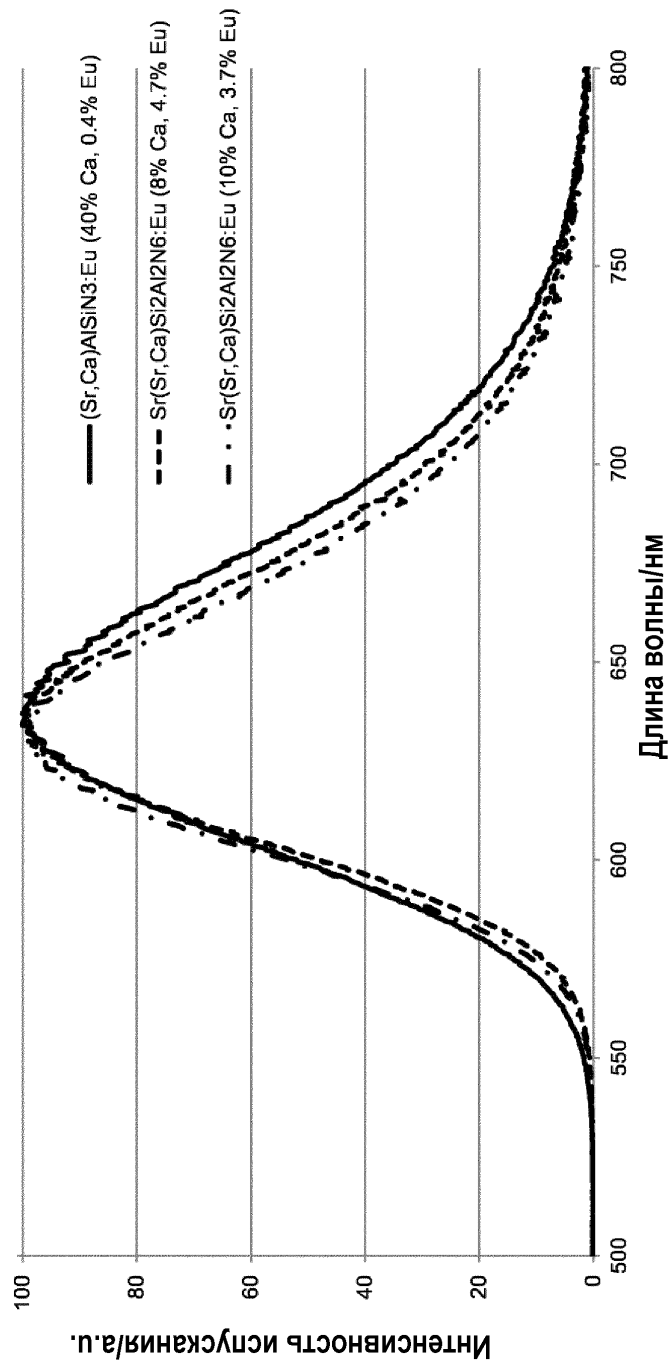
ФИГ. 52с



Пример белого теплого света	$[(\Delta CIE x)^2 + (\Delta CIE y)^2]^{1/2}$
Образец сравнительного примера 1	0,004
Облад. признаками изобр. образец примера 3	0,001
Облад. признаками изобр. образец примера 4	0,002

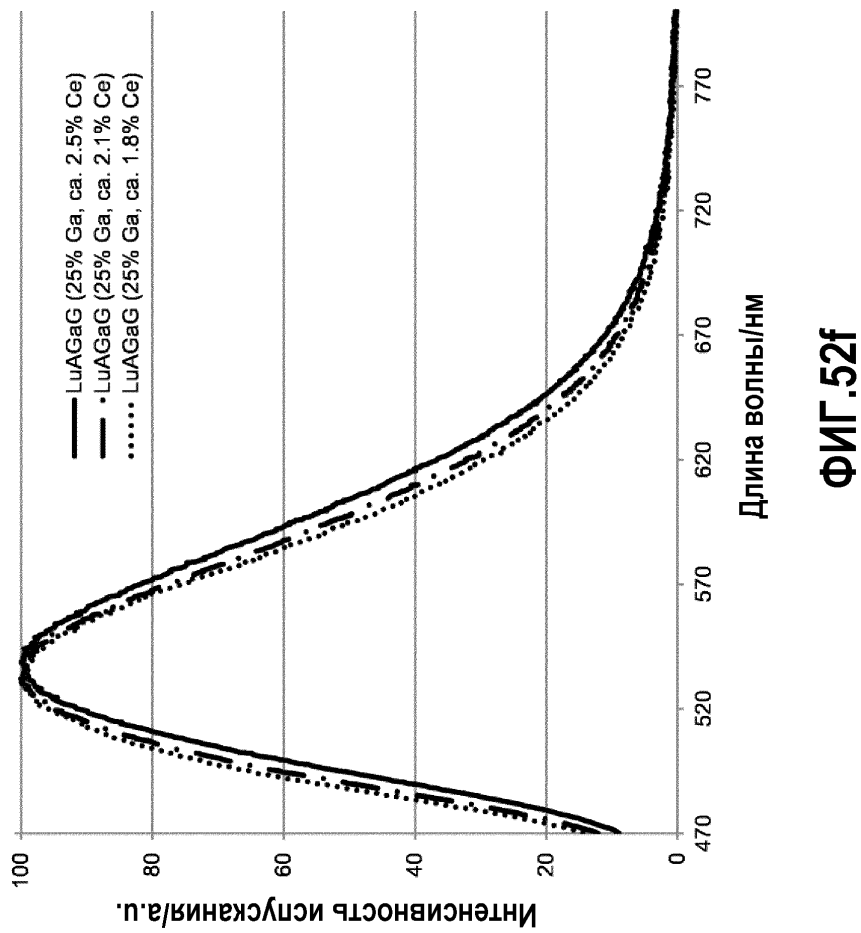
ФИГ.52d

114/163

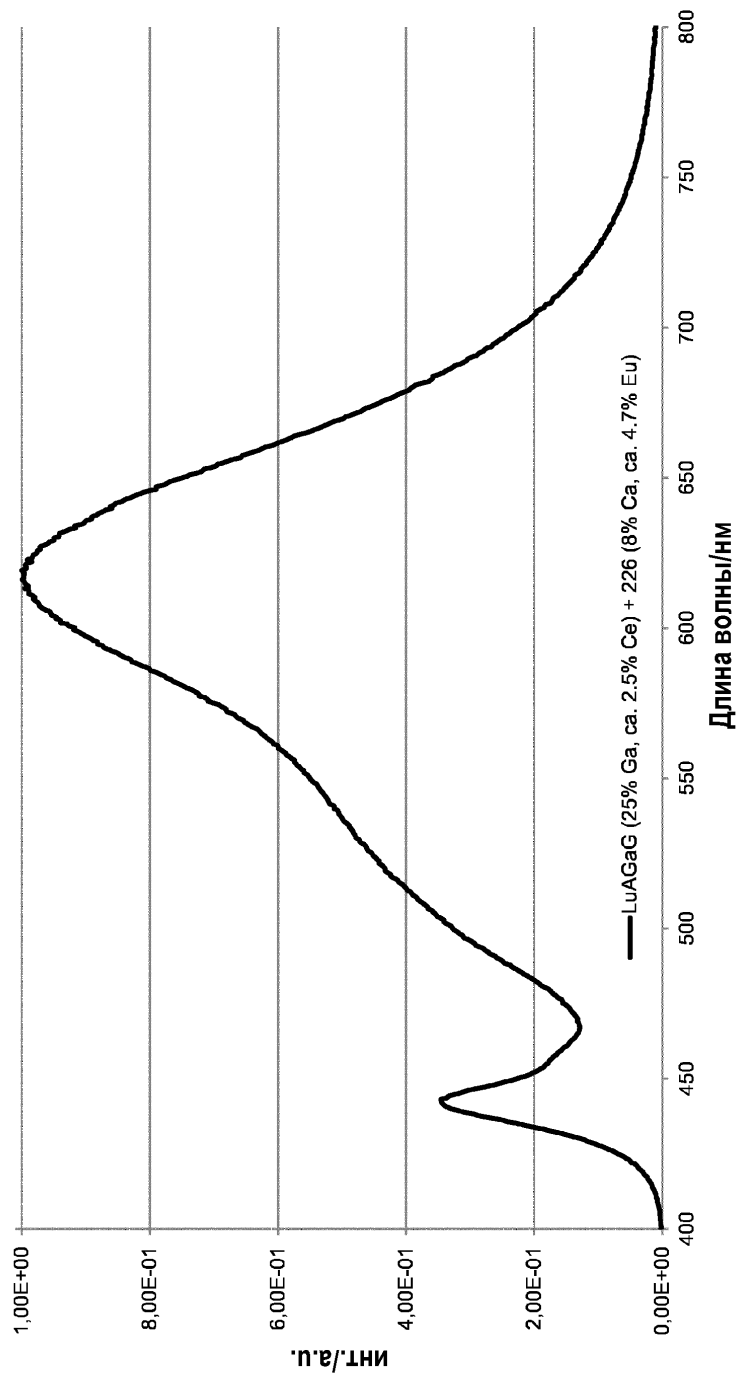


ФИГ. 52e

115/163

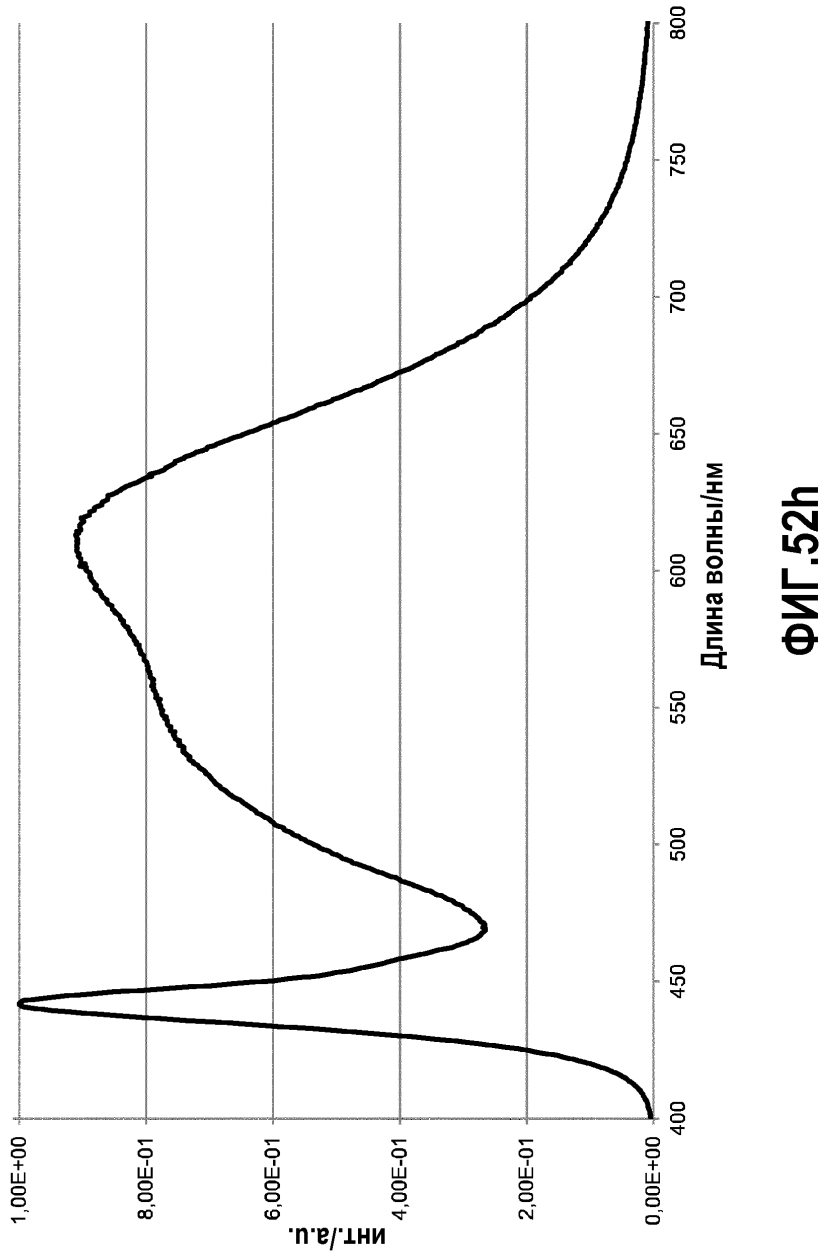


116/163



ФИГ. 52g

117/163



118/163

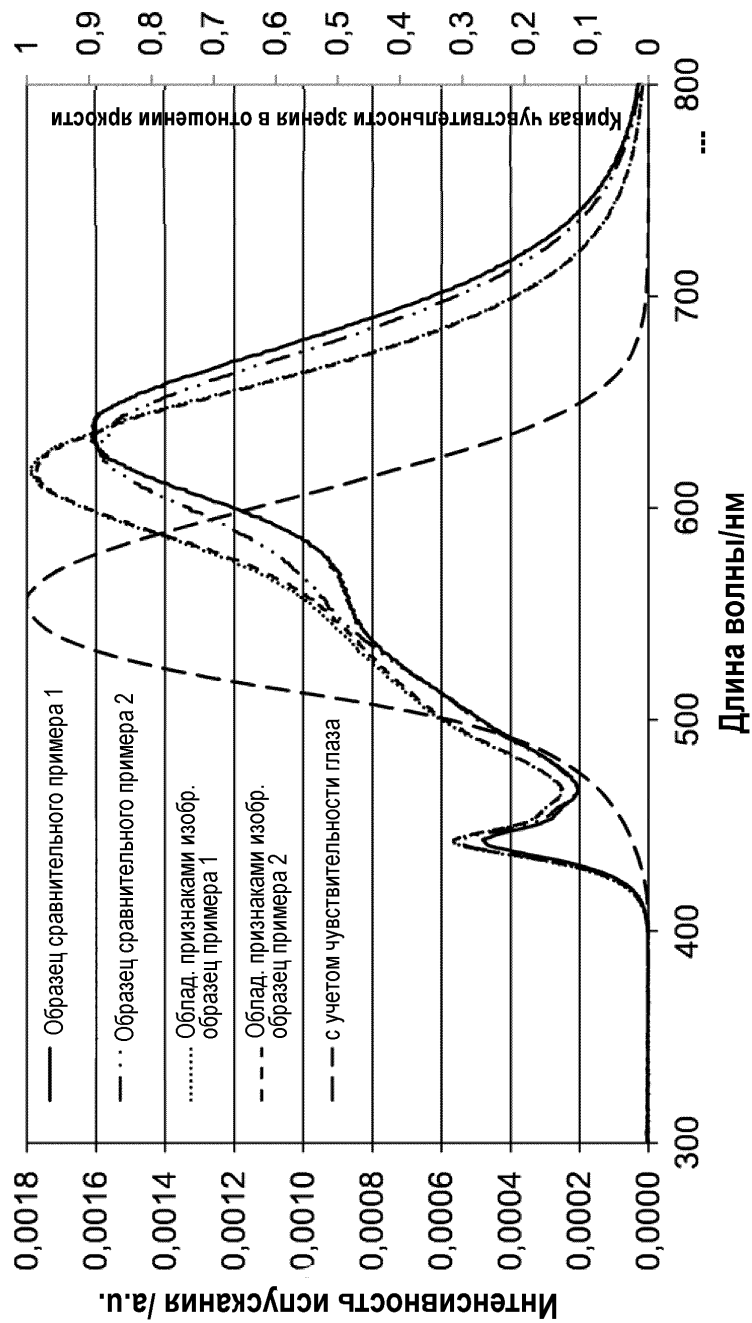
Пример	λ дом. (голубой LED при 350 мА)	Композиция желтого-зеленого люминофора	Композиция оранжевого-красного люминофора	Композиция красного люминофора	Общая концентрация люмино- форов (% по массе)	Соотношение желтый-зеленый/ красный или желтый-зеленый/ красный/красный
Образец сравн. примера 1	447	$\text{Lu}_3(\text{Al}_{0,75}\text{Ga}_{0,25})_5\text{O}_1$ 2: Ce (2% Ce)	$\text{CaAlSi}(\text{N},\text{O})_3\cdot\text{Eu}$ (0,4% Eu)	-	21,5%	2,4:1
Образец сравн. примера 2	447	$\text{Lu}_3(\text{Al}_{0,75}\text{Ga}_{0,25})_5\text{O}_1$ 2: Ce (2,0 % Ce)	$(\text{Ca}_{0,025}\text{Sr}_{0,475}\text{Ba}_{0,5})$ 2 $\text{Si}_3\text{N}_5\cdot\text{Eu}$ (2,5% Eu)	$\text{CaAlSi}(\text{N},\text{O})_3\cdot$ Eu (0,4% Eu)	19,0%	3,6:0,2:0,8
Облад. признаками изобр. образец примера 1	447	$\text{Lu}_3(\text{Al}_{0,75}\text{Ga}_{0,25})_5\text{O}_1$ 2: Ce (2% Ce)	$(\text{Sr}_{0,3}\text{Ba}_{0,5})_2$ $\text{Si}_5\text{N}_8\cdot\text{Eu}$ (1% Eu)	$\text{Sr}(\text{Sr}_{0,8}\text{Ca}_{0,2})$ $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6\cdot\text{Eu}$ (4,5% Eu)	20,6%	13,7:0,14:0,86
Облад. признаками изобр. образец примера 2	447	$\text{Lu}_3(\text{Al}_{0,75}\text{Ga}_{0,25})_5\text{O}_1$ 2: Ce (2 % Ce)	$\text{Sr}(\text{Sr}_{0,86}\text{Ca}_{0,14})\text{Si}_2\text{A}$ $\text{I}_2\text{N}_6\cdot\text{Eu}$ (0,8% Eu)	$\text{Sr}(\text{Sr}_{0,80}\text{Ca}_{0,20})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6\cdot\text{Eu}$ (4,5% Eu)	20,6%	13,6:0,11:0,89

ФИГ.53а

119/163

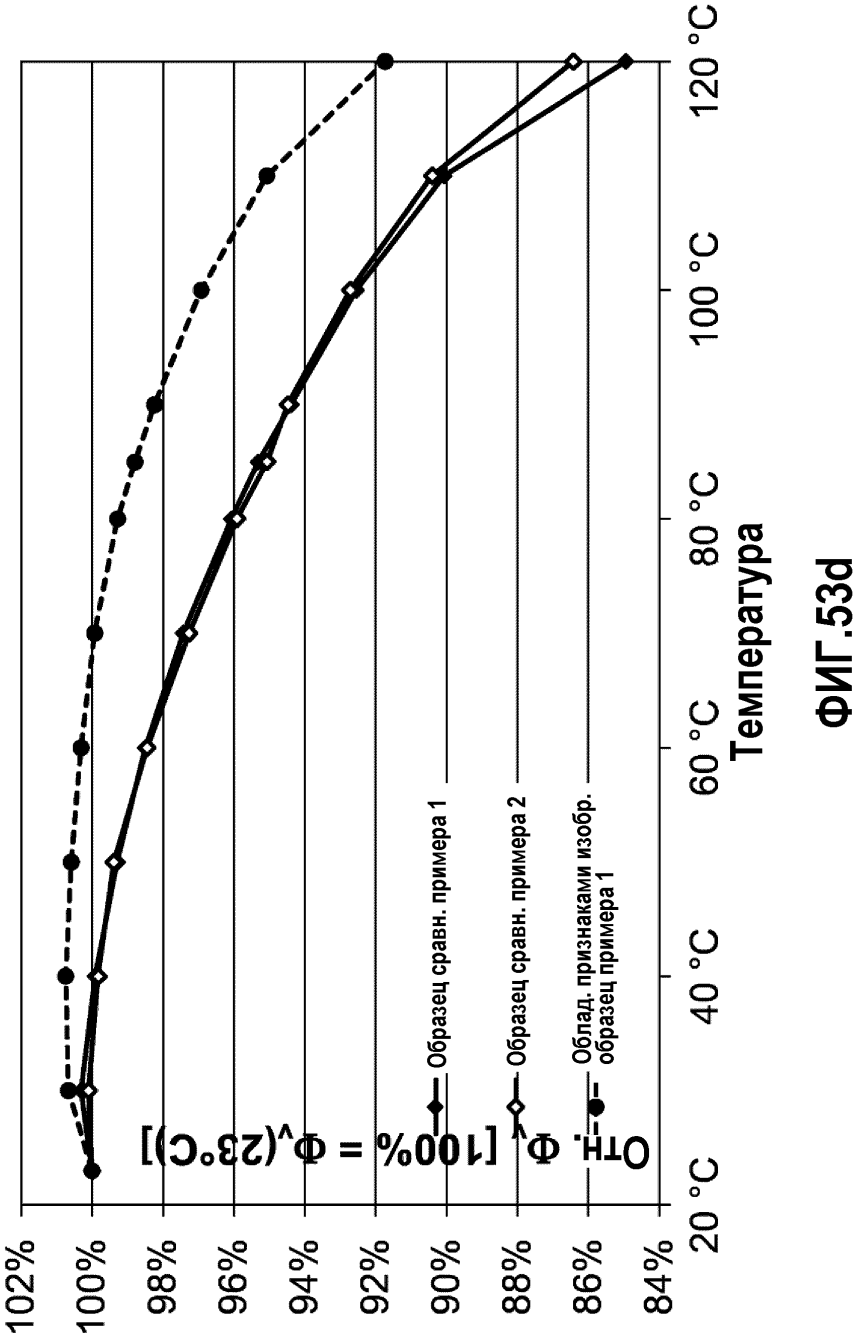
Пример	CIE-x	CIE-y	CRI	Отн. $\Phi_{\text{заполн. залив.}}$ / $\Phi_{\text{е чистая залив.}}$	Отн. LER (световая эффективность)	Отн. $\Phi_{\text{е заполн. залив.}}$ / $\Phi_{\text{е чистая залив.}}$
Образец сравн. примера 1	0,460	0,411	97	100%	100%	100%
Образец сравн. примера 2	0,459	0,412	94	107,5%	105,9%	101,5%
Облад. признаками изобр. образец примера 1	0,460	0,413	92	120,9%	115,7%	104,5%
Облад. признаками изобр. образец примера 2	0,460	0,409	92	120,2%	114,7%	104,8%

ФИГ. 53b



ФИГ.53с

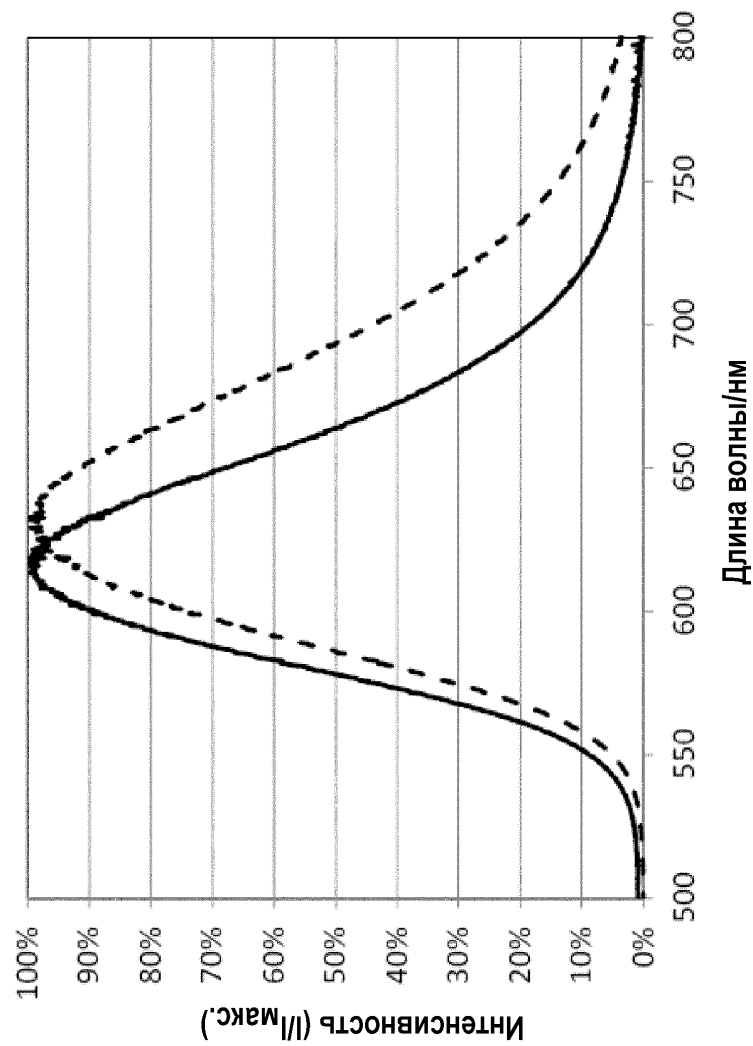
121/163



	Люминофор	$\lambda_{\text{дом.}}$	LER	Отн. LER
Образец сравн. примера 6	$(\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ (1,2%)	601 нм	0,273	100 %
Обл. признаками изобр. образец примера 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 нм	0,389	142 %

ФИГ.54

123/163

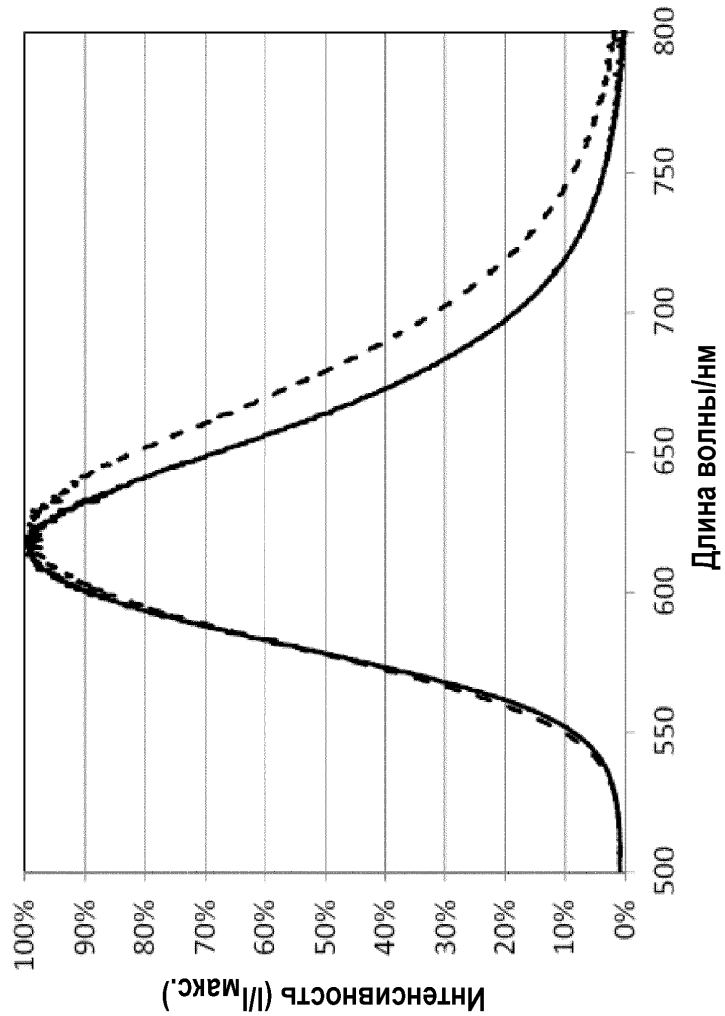


ФИГ.55

	Люминофор	$\lambda_{\text{дом.}}$	LER	Отн. LER
Образец сравн. примера 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 %
Обл. признаками изобр. образец примера 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 %

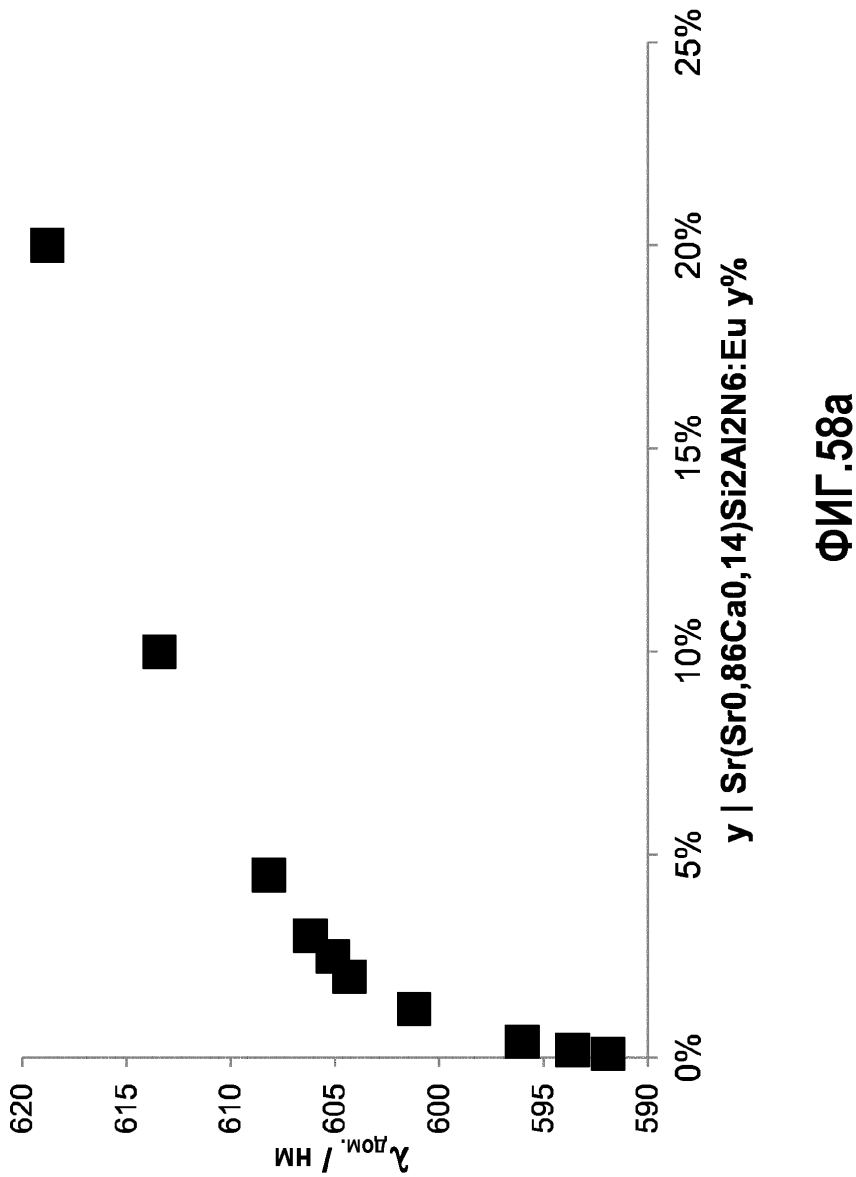
ФИГ.56

125/163

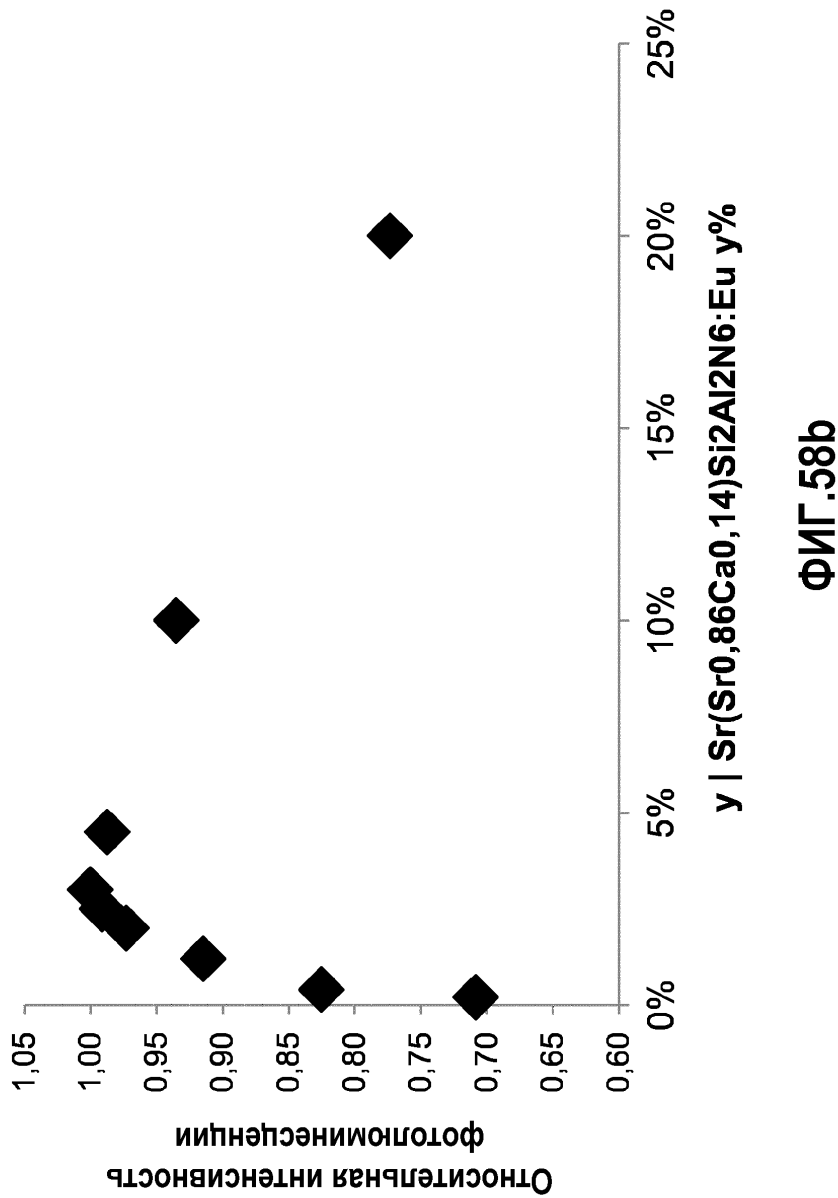


ФИГ. 57

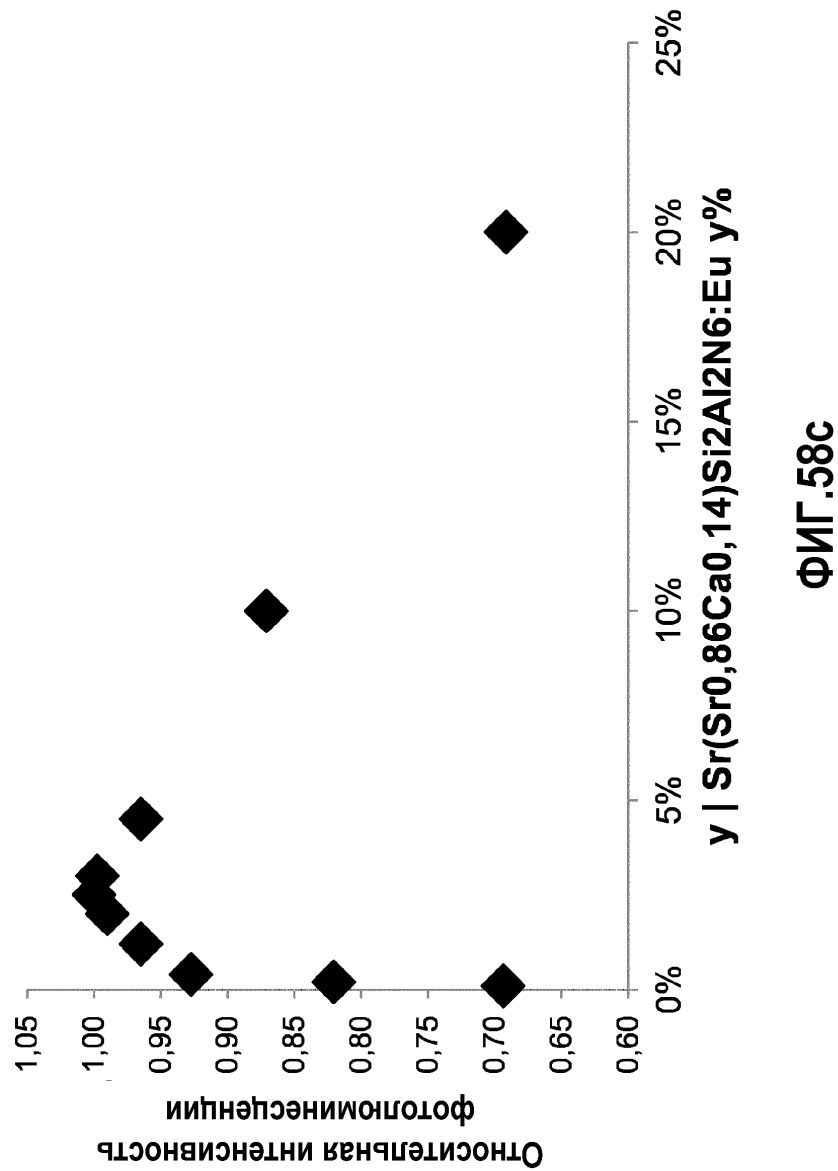
126/163



127/163



128/163

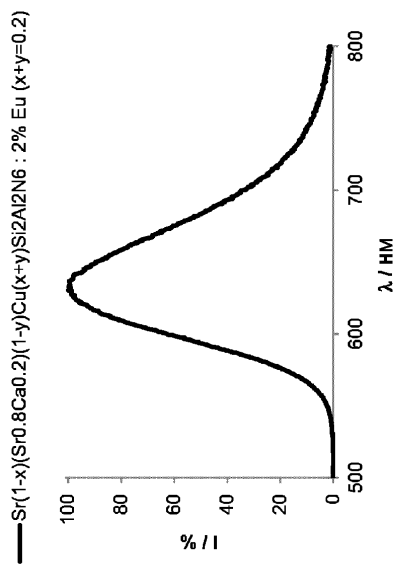


Номинальная композиция	R(450-470)	CIE-x:	CIE-y:	LER	I _{дом.} [нм]	FWHM [нм]
$Sr_{(1-x)}(Sr_{0,8}Ca_{0,2})_{(1-y)}Cu_{(x+y)}Si_2Al_2N_6 : 2\% Eu (x+y=0.2)$	15,6%	0,646	0,352	0,260	604,8	90,0
$Sr_{(1-x)}(Sr_{0,8}Ca_{0,2})_{(1-y)}Zn_{(x+y)}Si_2Al_2N_6 : 2\% Eu (x+y=0.2)$	14,8%	0,648	0,350	0,275	605,4	83,2
$Sr_{(1-x)}(Sr_{0,8}Ca_{0,2})_{(1-y)}(LaLi)_{(x+y)}Si_2Al_2N_6 : 2\% Eu (x+y=0.2)$	11,4%	0,640	0,353	0,183	604,5	146,0
$Sr_{(1-x)}(Sr_{0,88}Ca_{0,12})_{(1-y)}(LaLi)_{(x+y)}Si_2Al_2N_6 : 3\% Eu (x+y=0.04)$	10,6%	0,648	0,349	0,215	605,6	103,3
$Sr_{(1-x)}(Sr_{0,88}Ca_{0,12})_{(1-y)}La_{(x+y)}Si_{2-(x+y)}Al_{2-(x+y)}N_6 : 3\% Eu (x+y=0.2)$	10,0%	0,464	0,352	0,234	604,8	100,3

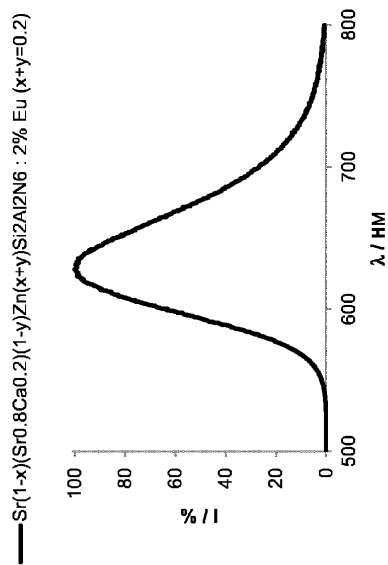
ФИГ.59а

130/163

ФИГ. 59b

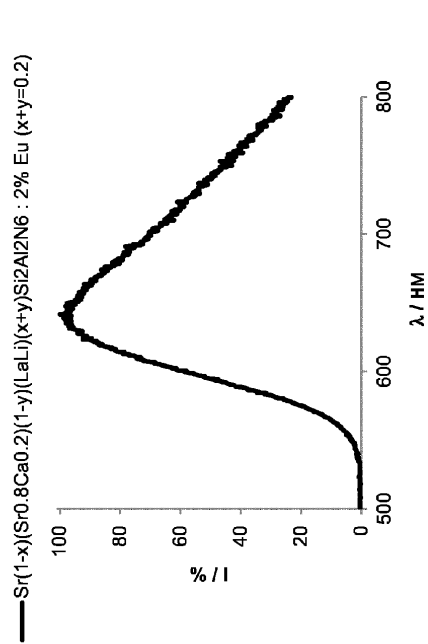


ФИГ. 59c

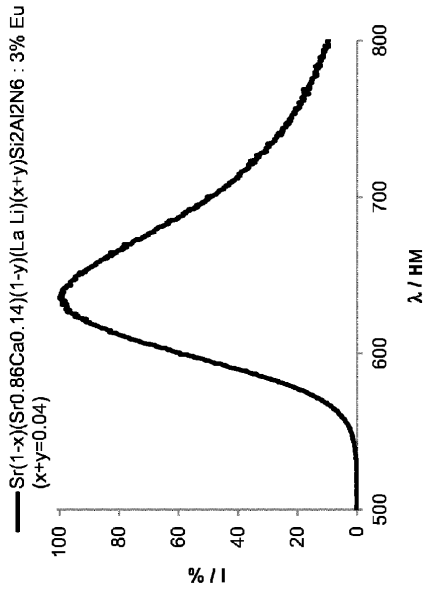


131/163

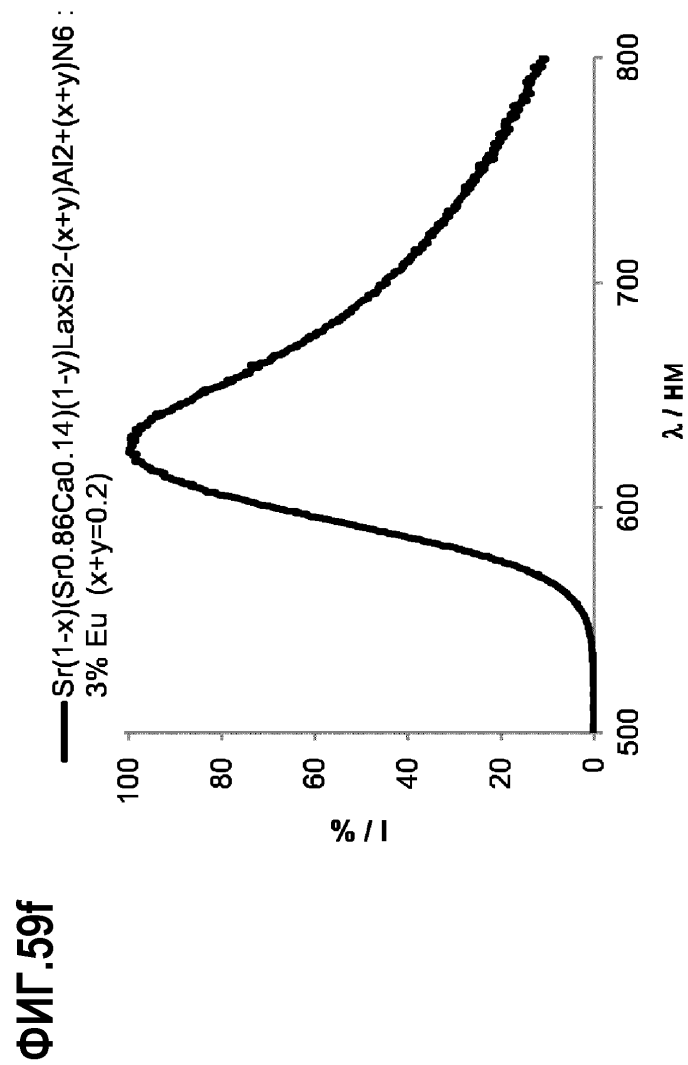
ФИГ.59d

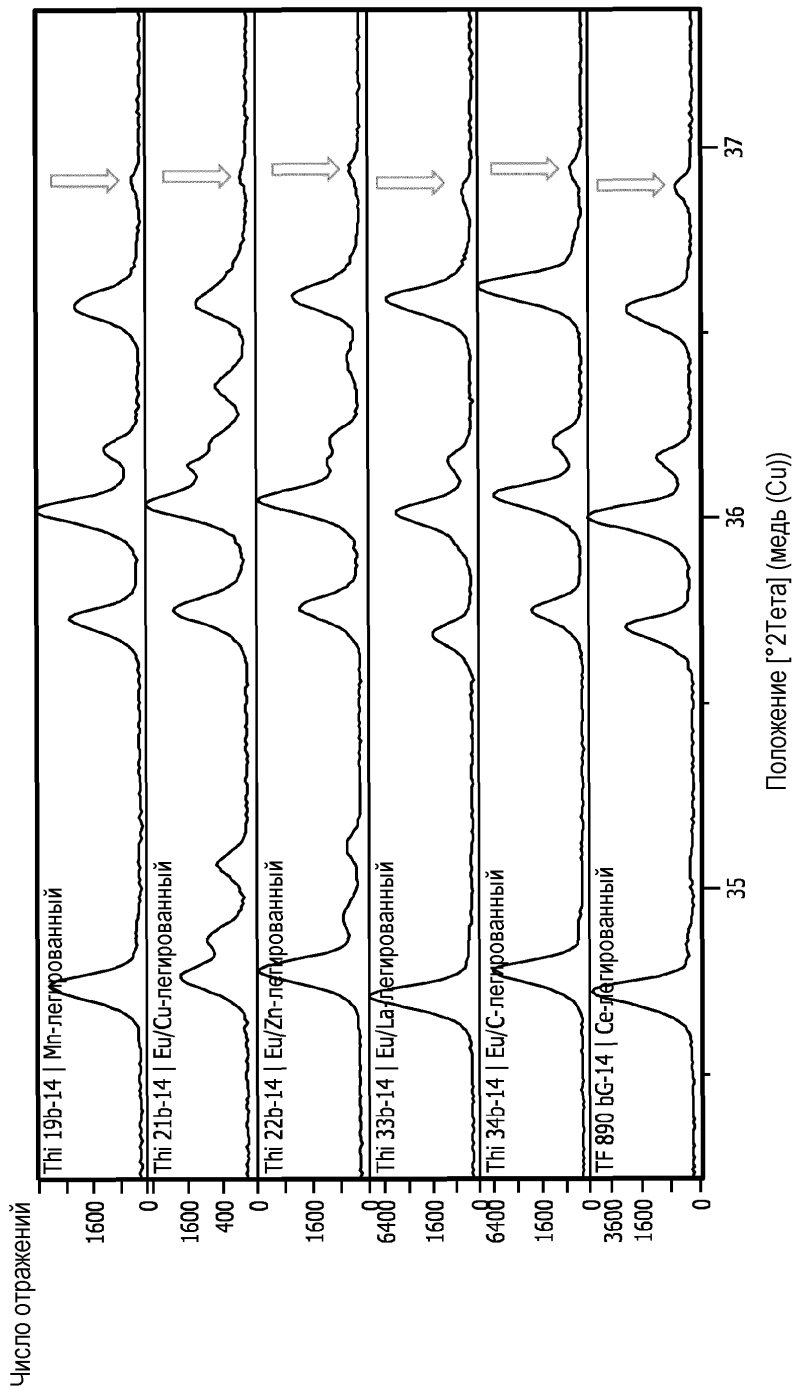


ФИГ.59e



132/163

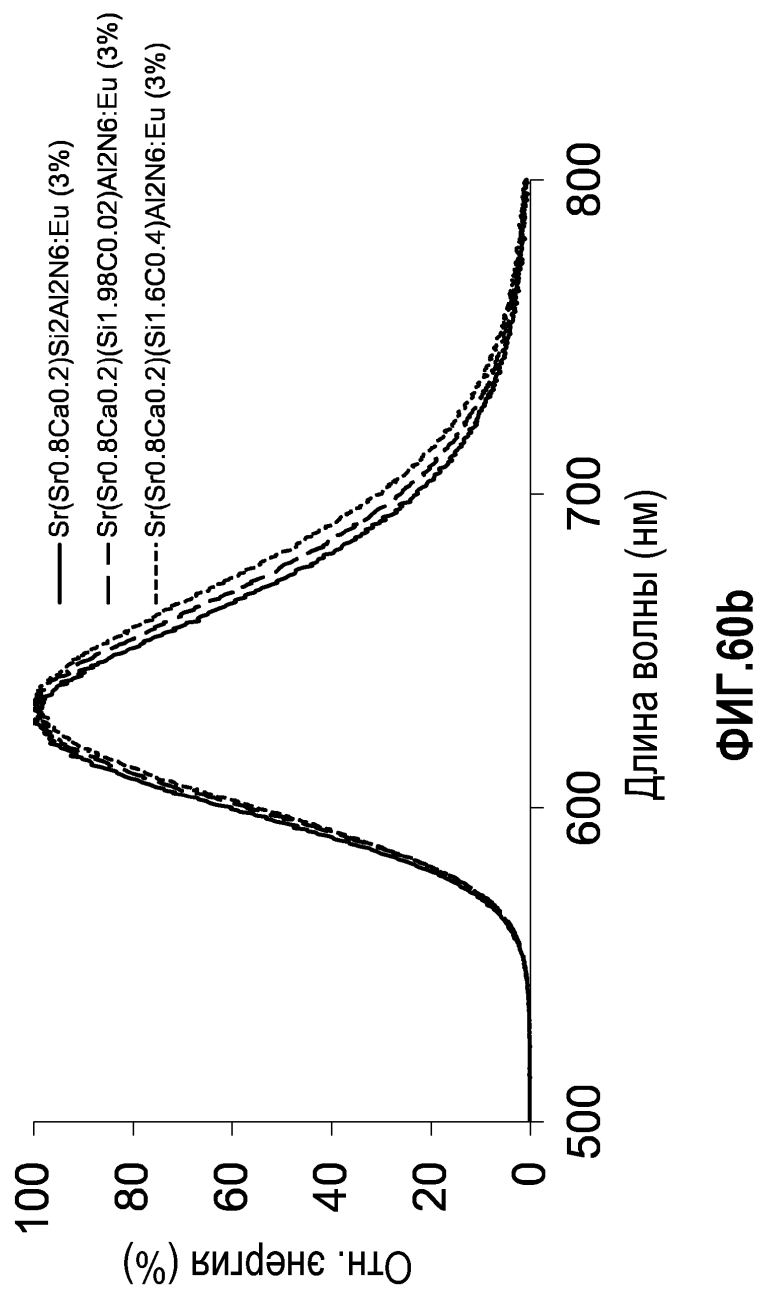




ФИГ.59g

Номинальная композиция	R(450-470)	CIE-x:	CIE-y:	LER	I _{дом.} [нм]	Центроид: длина волны [нм]	FWHM [нм]
Sr(Sr _{0,8} Ca _{0,2})Si ₂ Al ₂ N ₆ : 3% Eu	7,2%	0,653	0,346	0,275	606,4	641,1	77,6
Sr(Sr _{0,8} Ca _{0,2})(Si _{1,98} C _{0,02})Al ₂ N ₆ : 3% Eu	7,8%	0,656	0,343	0,258	607,3	643,8	79,8
Sr(Sr _{0,8} Ca _{0,2})(Si _{1,60} C _{0,40})Al ₂ N ₆ : 3% Eu	8,2%	0,656	0,343	0,245	607,3	646,2	83,5

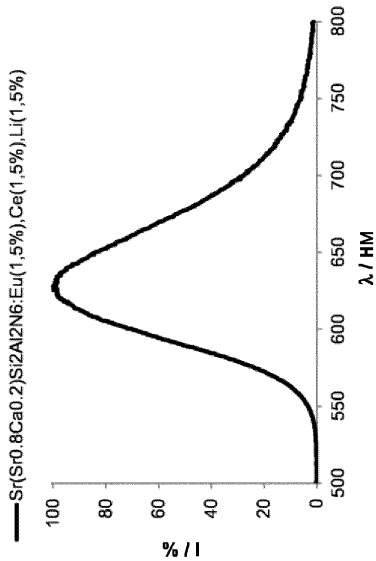
ФИГ.60а



ФИГ.61a

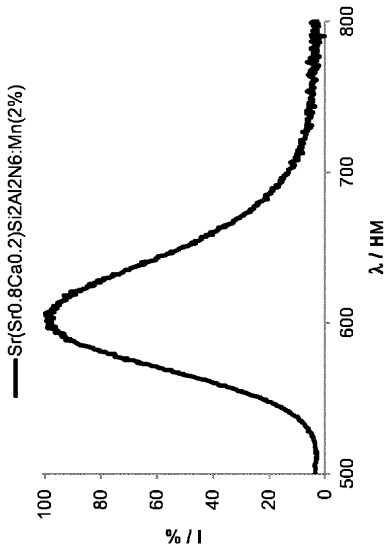
Номинальная композиция	R(450-470)	CIE-x:	CIE-y:	LER	I _{дом.} [нм]	FWHM [нм]
Sr(Sr _{0.8} Ca _{0.2})Si ₂ Al ₂ N ₆ :Eu(1,5%),Ce(1,5%),Li(1,5%)	13,3%	0,638	0,36	0,292	602,8	88,0
Sr(Sr _{0.8} Ca _{0.2})Si ₂ Al ₂ N ₆ :Mn(2%)	79,6%	0,573	0,423	0,480	590,1	85,5
Sr(Sr _{0.8} Ca _{0.2})Si ₂ Al ₂ N ₆ :Ce(1%)	45,2%	0,452	0,524	0,611	572,4	126,9

ФИГ.61b

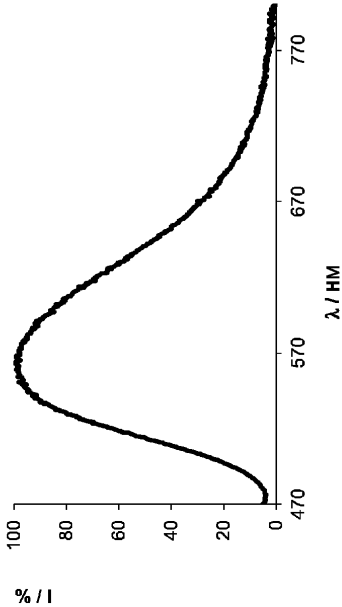


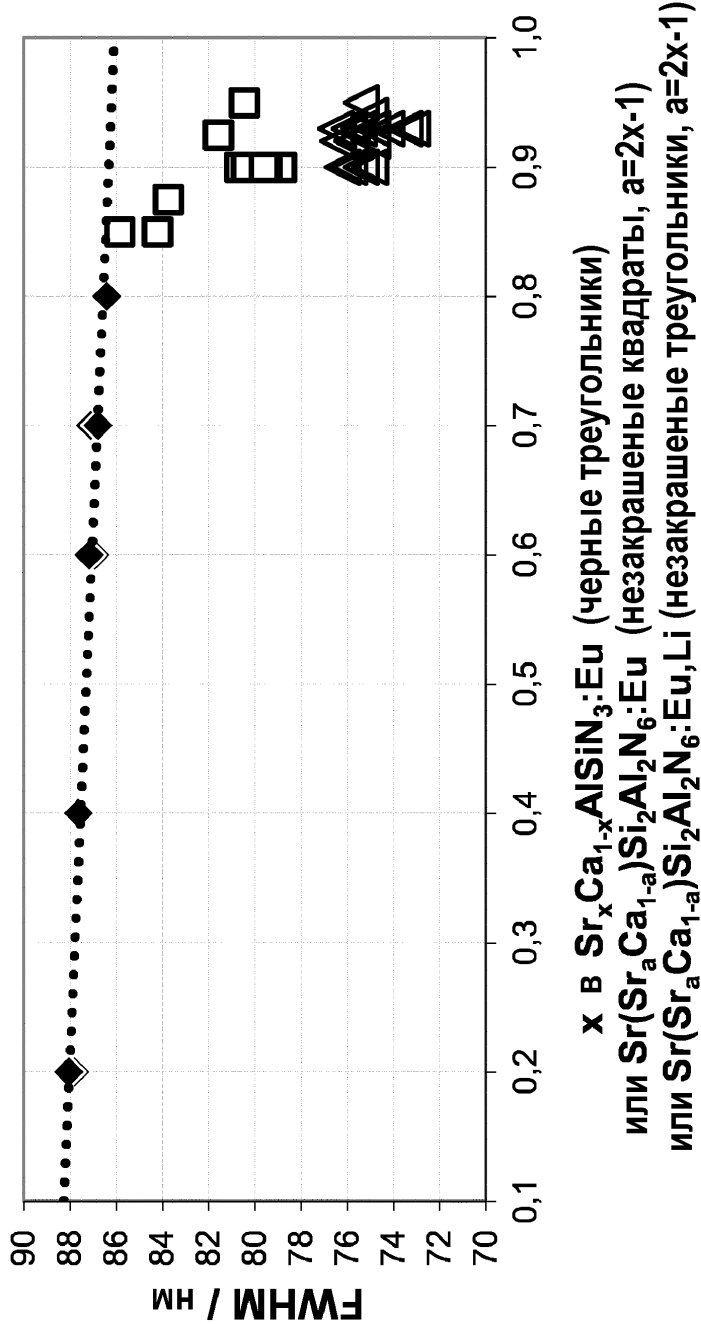
137/163

ФИГ.61с

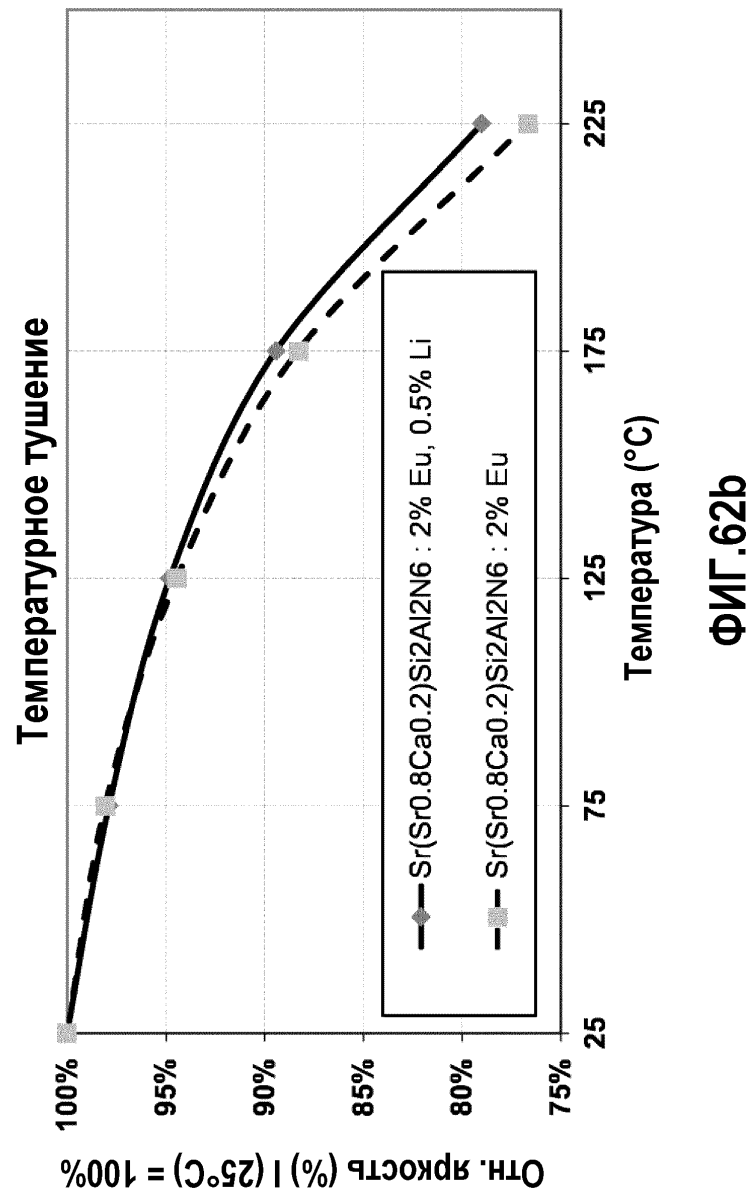


ФИГ.61d

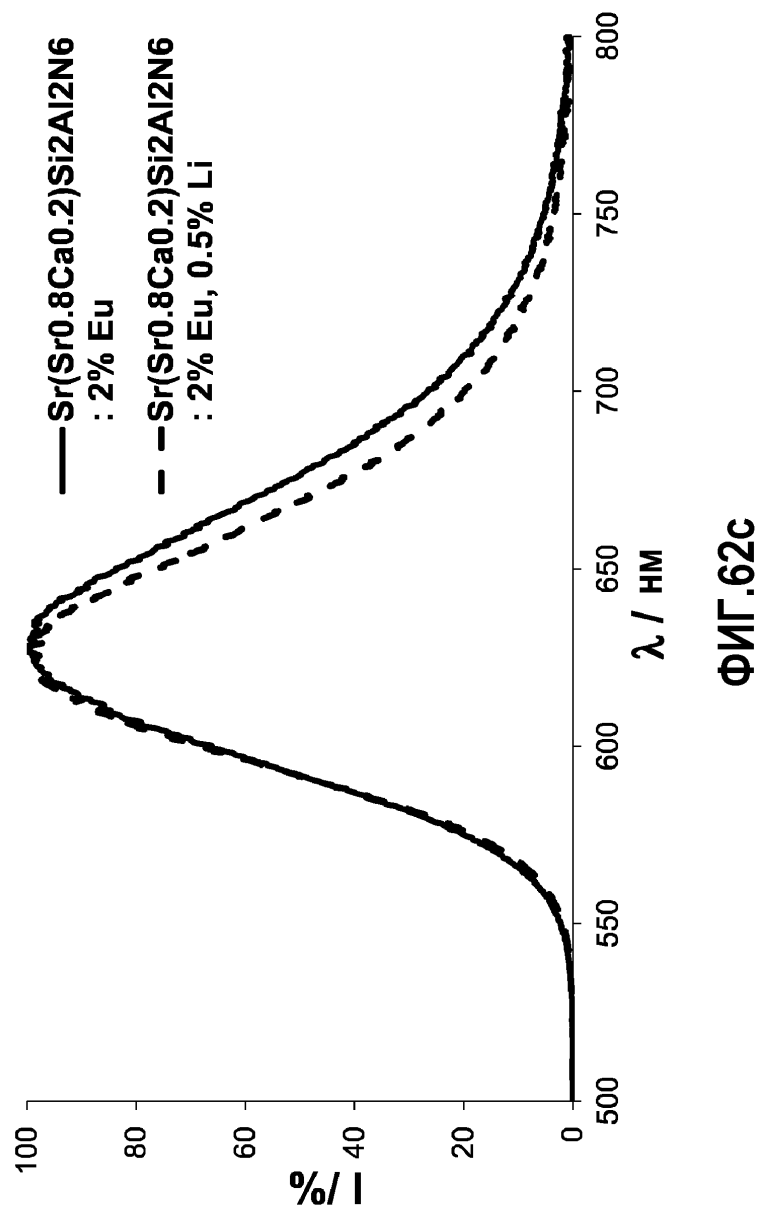




ФИГ.62а



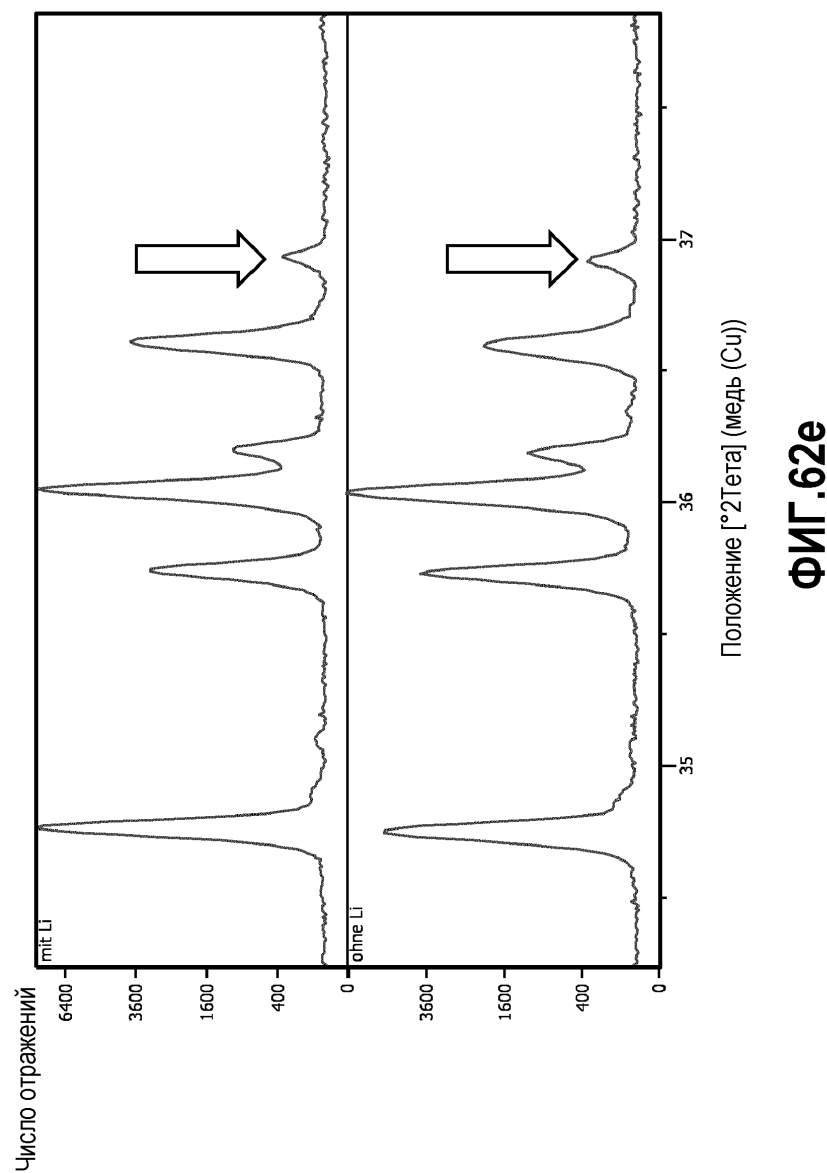
140/163



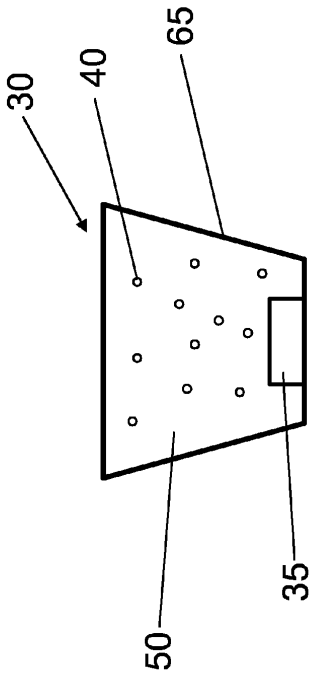
141/163

Композиция	отн. Q.E.	CIE:x	CIE:y	LER	Центроид, длина волны [нм]	$\lambda_{\text{дом.}}$ [нм]	FWHM [нм]
$\text{Sr}(\text{Sr}_{0,8}\text{Ca}_{0,2})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6\text{:Eu (2\%, Li (0,5\%))}$	107%	0,645	0,353	0,304	637,1	604,6	77,4
$\text{Sr}(\text{Sr}_{0,8}\text{Ca}_{0,2})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6\text{:Eu (2\%)}$	100%	0,644	0,355	0,284	641,0	604,1	84,5

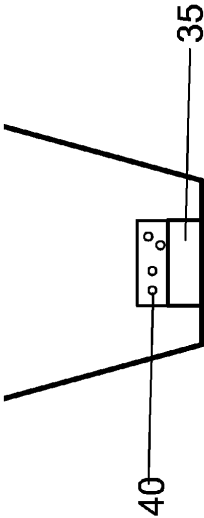
ФИГ.62d



143/163

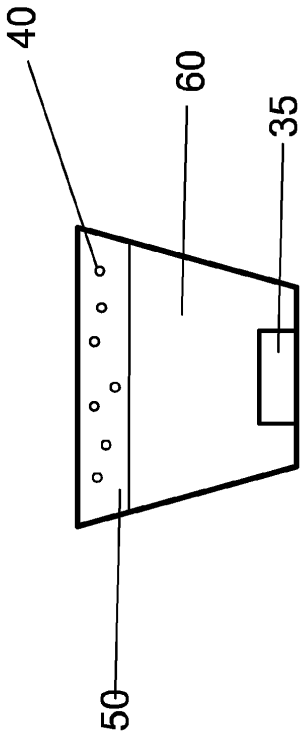


ФИГ.63

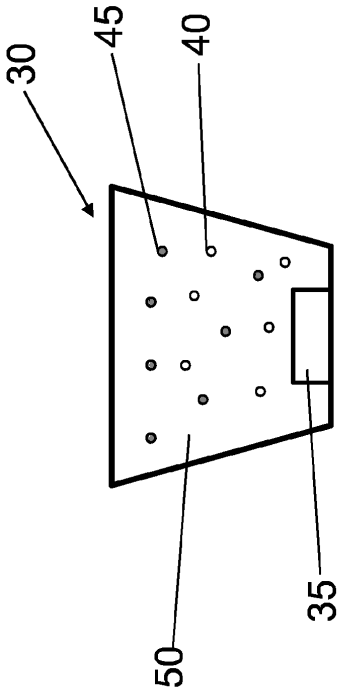


ФИГ.64

144/163

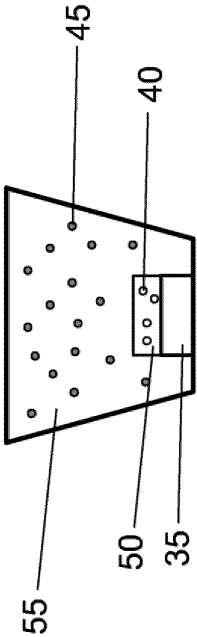


ФИГ.65

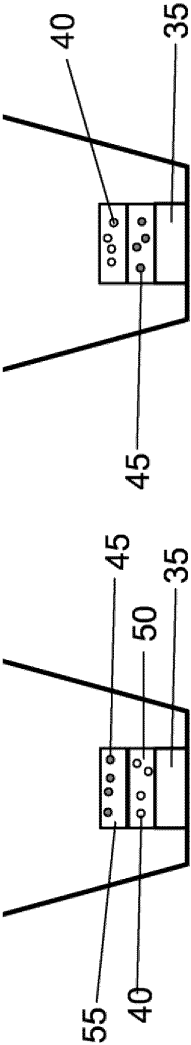


ФИГ.66

ФИГ.67

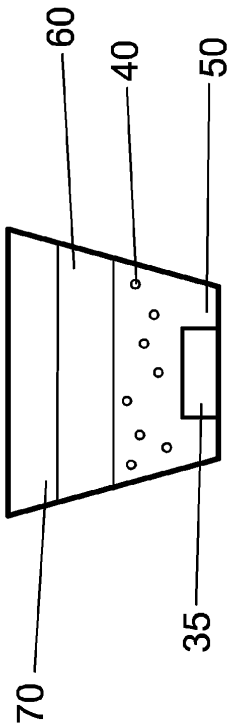


ФИГ.68а и 68b

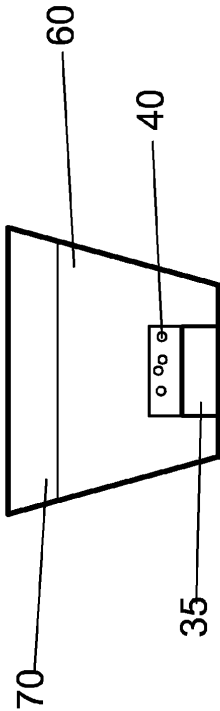


146/163

ФИГ.69

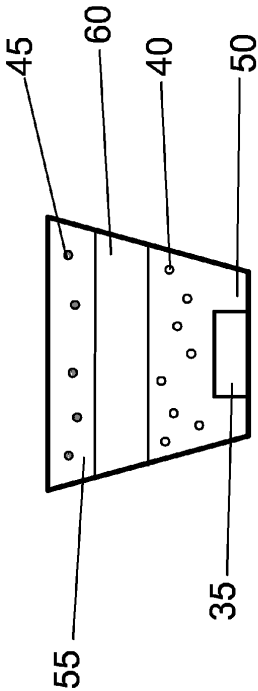


ФИГ.70

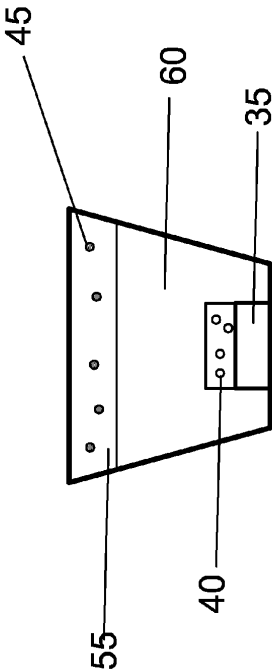


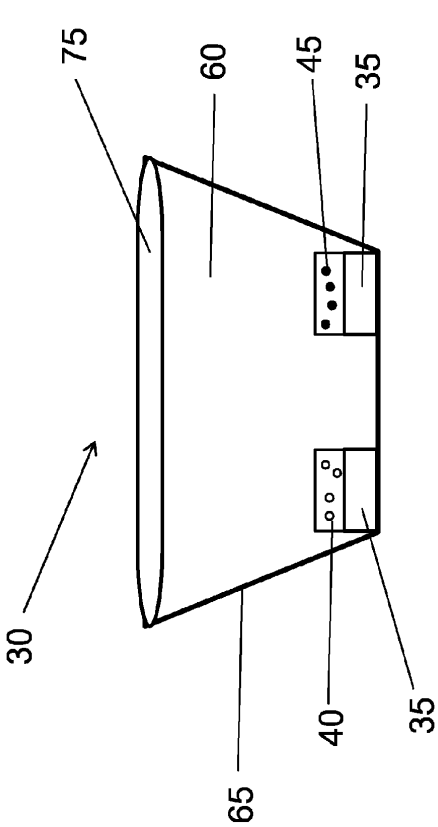
147/163

ФИГ.71

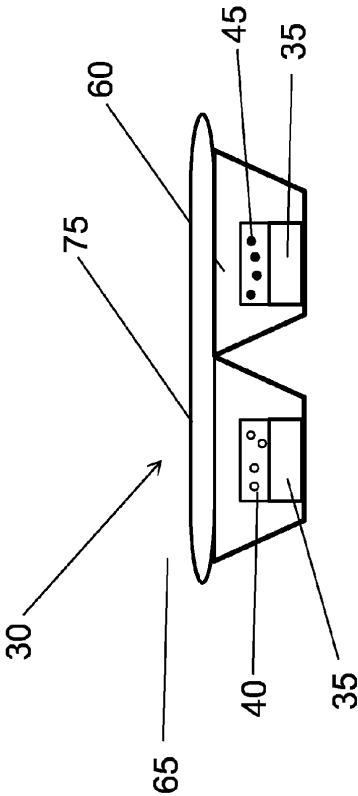


ФИГ.72





ФИГ.73а



ФИГ.73б

149/163

Ca _{1-x} Sr _x AlSiN ₃ :Eu _y			m/g										Цветовой люкус	
No	y	x	Ca ₃ N ₂	Si ₃ N ₂	AlF ₃	SiF ₂	BaF ₂	Li ₂ B ₄ O ₇	LiBF ₄	Si ₃ N ₄	AlN	Eu ₂ O 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	17,048	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

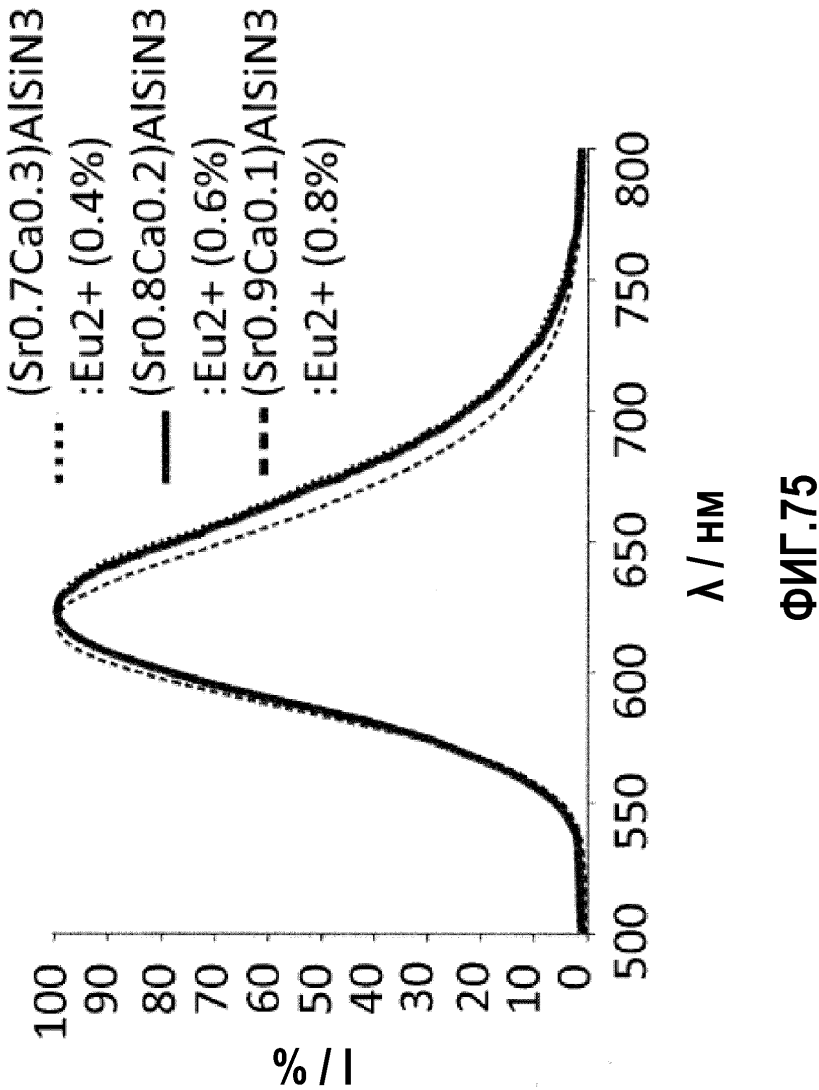
ФИГ.74

25	0,4%	0,6	5,747	16,913	0	1,205	0	0,418	0	13,595	11,917	0,205	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

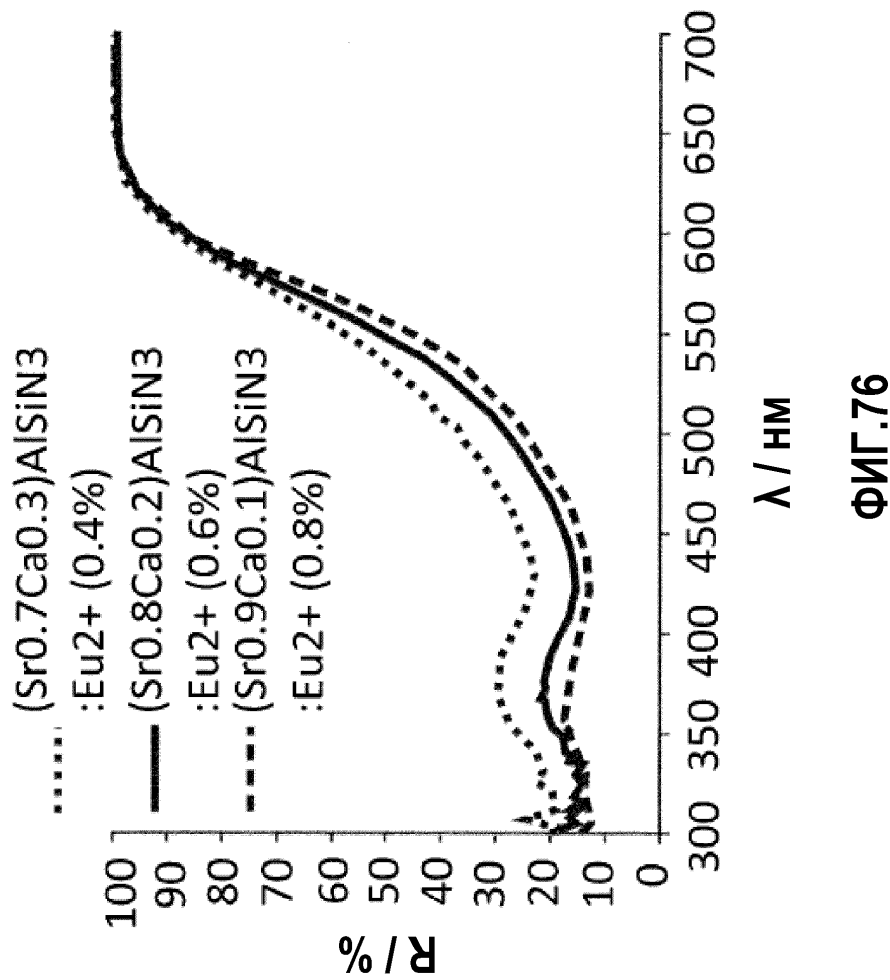
ФИГ.74 (продолжение)

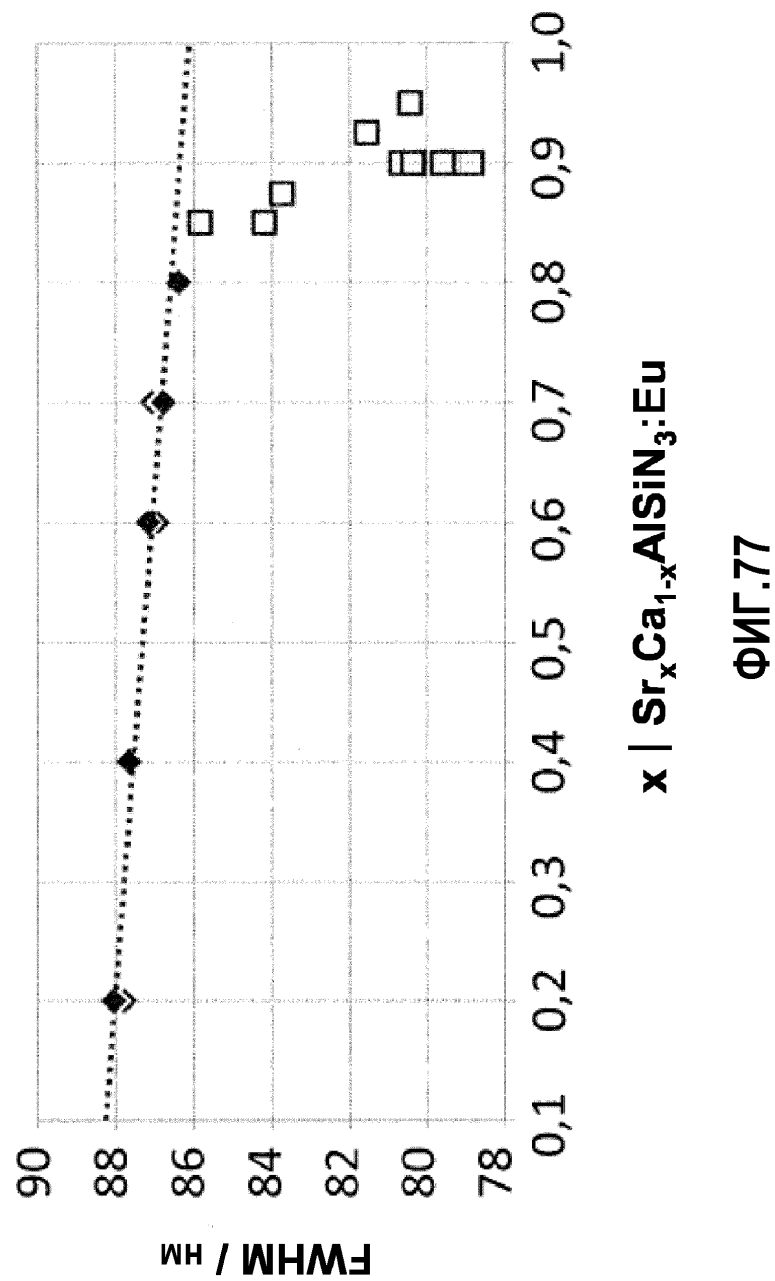
51	0,6%	0,8	5,594	43,903	0,238	0	0	0	0	26,486	23,200	0,598	0,628	0,371
52	0,5%	0,8	5,600	43,947	0,238	0	0	0	0	26,494	23,223	0,499	0,624	0,375
53	0,6%	0,9	2,724	48,097	0,231	0	0	0	0	25,774	22,592	0,582	0,622	0,377
54	0,7%	0,9	2,721	48,050	0,231	0	0	0	0	25,749	22,570	0,678	0,624	0,375
55	0,8%	0,9	2,719	48,004	0,231	0	0	0	0	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	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	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	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	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	25,295	22,173	1,142	0,631	0,368

ФИГ.74 (продолжение)

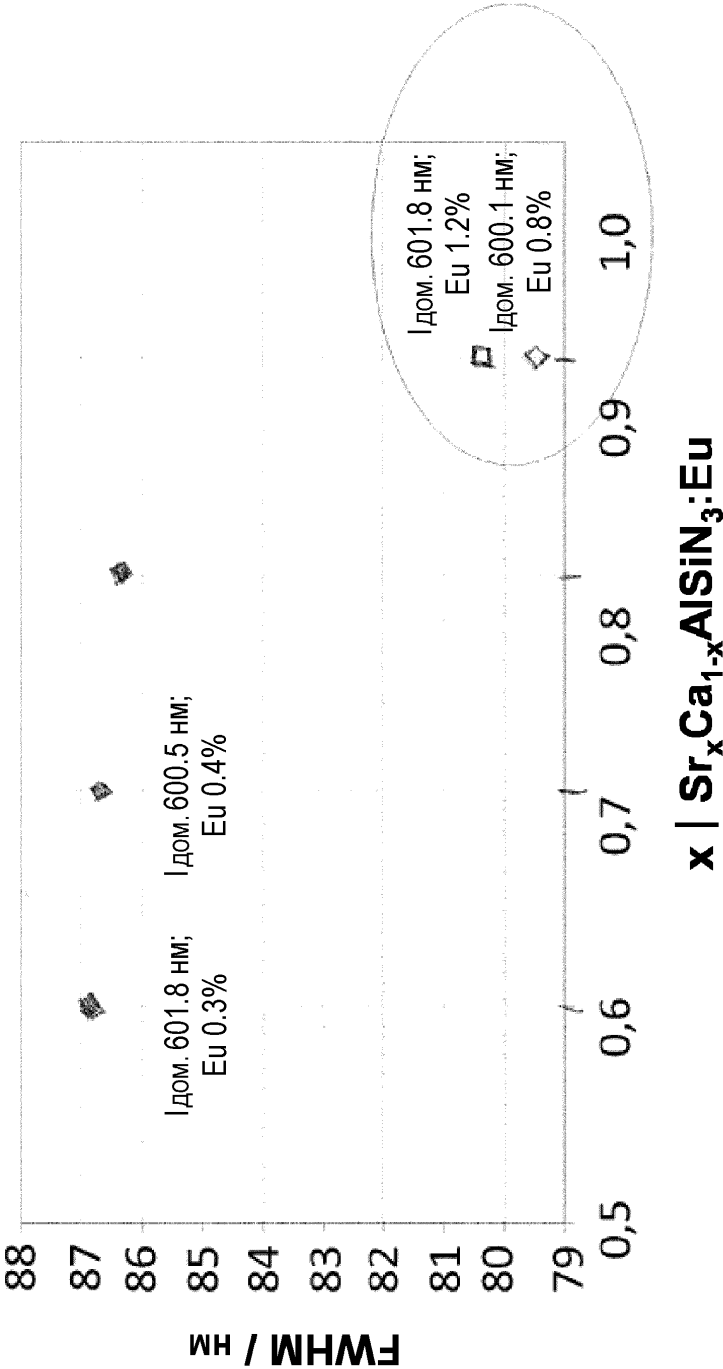


ФИГ.75





155/163

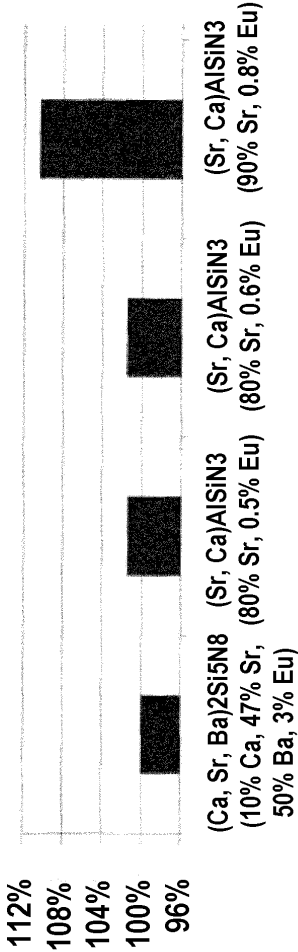


ФИГ.78

ФИГ.79

	x	y	дом./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%

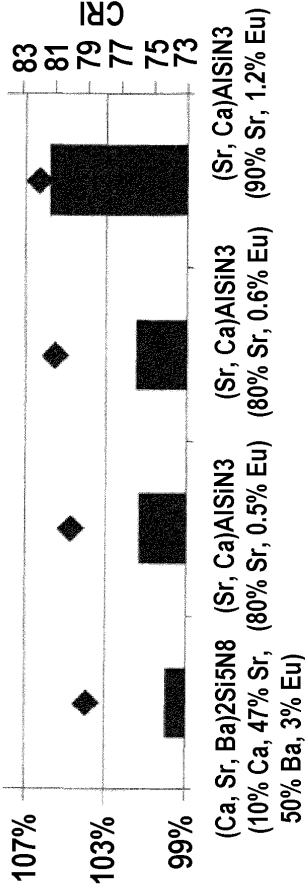
ФИГ.80



ФИГ.81

G	R	Идом./нм	c	v	CIex	CIey	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%

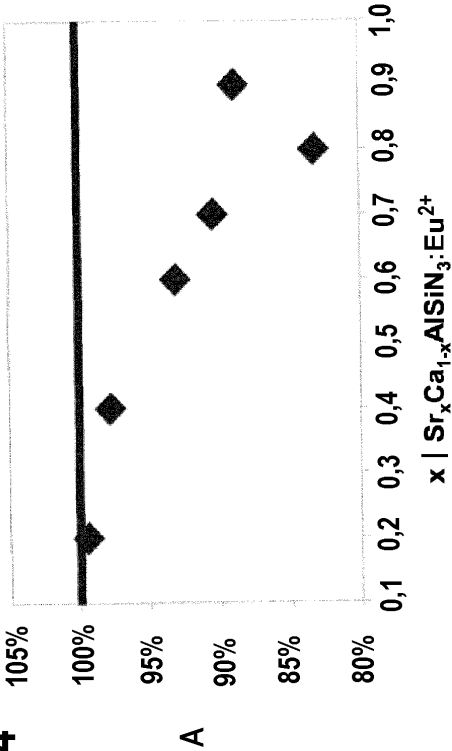
ФИГ.82



ФИГ.83

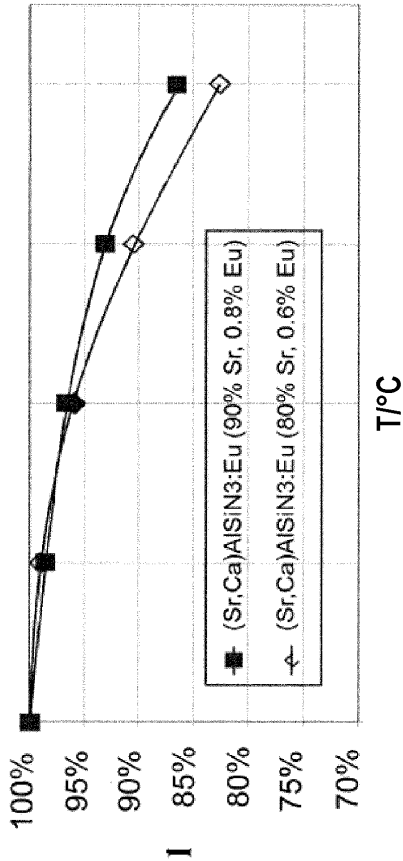
G	R	Идом./нм	с	ν	CIE _x	CIE _y	CCT/К	CRI	E
(Lu,Ce)3(Al,Ga)5012 (25% Ga, 2.5% Ce)	(Ca,Sr,Ba)2Si5N8 (10% Ca, 47% Sr, 50% Ba, 3% Eu)	601,5	15,50%	4,45:1	0,461	0,408	2669	79	100,00%
(Lu,Ce)3(Al,Ga)5012 (25% Ga, 2.5% Ce)	(Sr,Ca)AlSiN3 (80% Sr, 0.5% Eu)	599,4	18,00%	2,5:1	0,459	0,416	2754	80	101,40%
(Lu,Ce)3(Al,Ga)5012 (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%

ФИГ.84

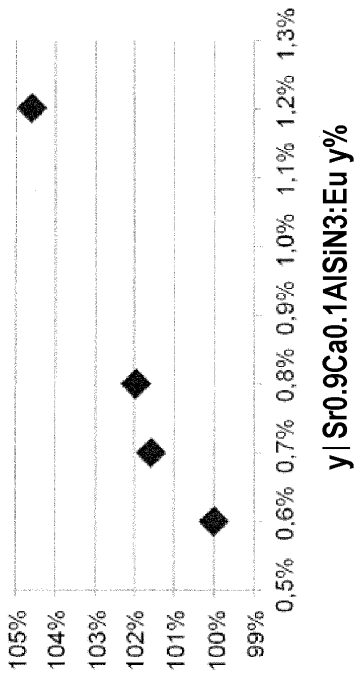


159/163

ФИГ.85

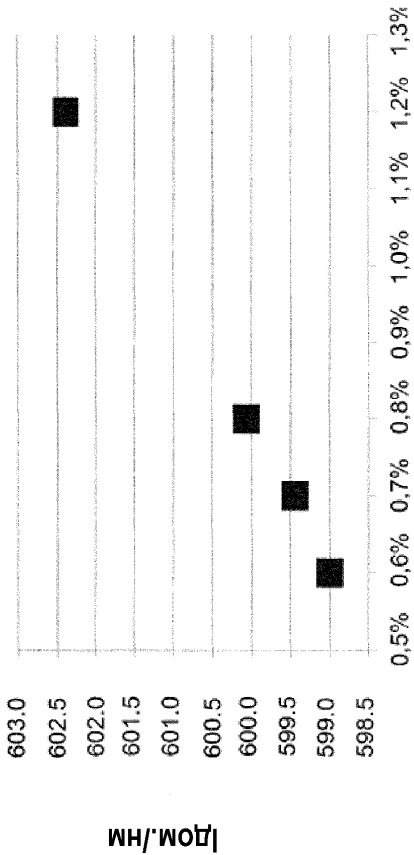


ФИГ.86

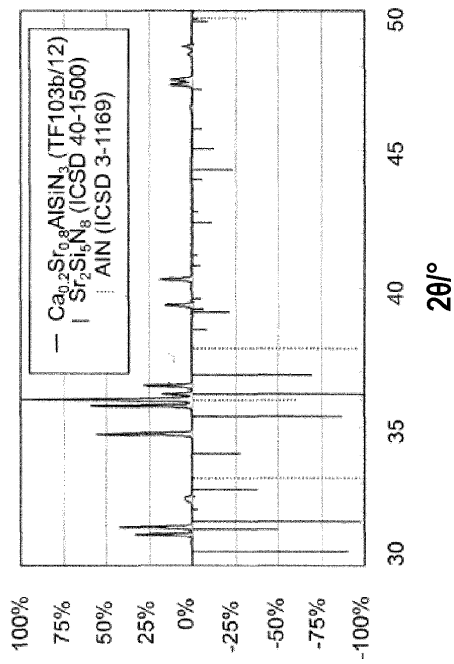


160/163

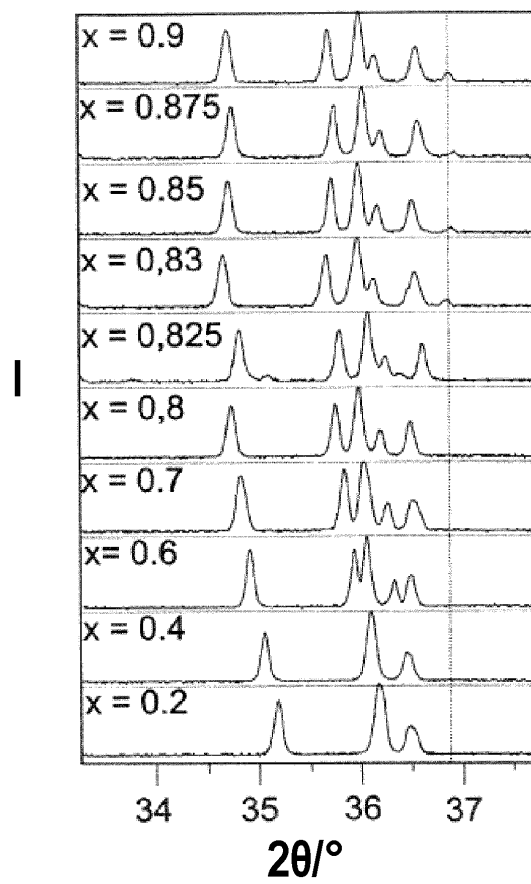
ФИГ.87



ФИГ.88



161/163

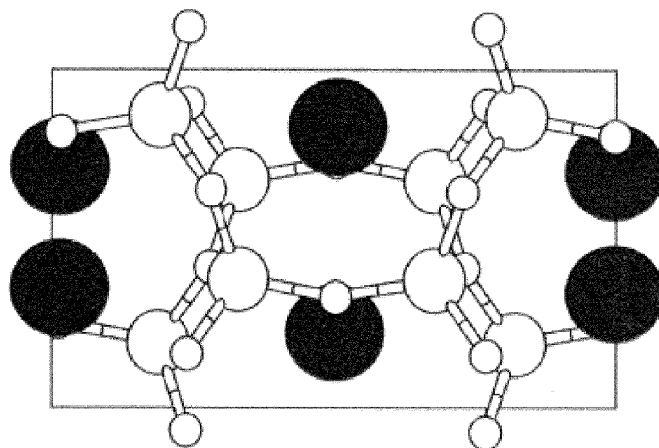


ФИГ.89

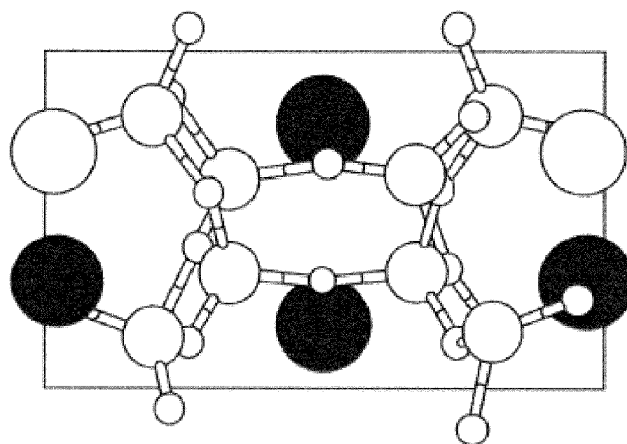
Пространственная группа	Стмс21	Поиск элементарной ячейки	P1 (Са только в одном слое, неуточненные сведения)	P1 Конечное уточнение
Параметры кристаллич. решетки				
a	9.821 Å	9.825 Å	9.821 Å	9.821 Å
b	5.749 Å	5.752 Å	5.749 Å	5.749 Å
c	5.163 Å	5.165 Å	5.163 Å	5.163 Å
V			291.5 Å³	291.5 Å³
Критерии соответствия				
Rp	7.2%		7.1 %	6.2%
Rwp	11.1%		11.0 %	9.6%
Rбрэг.	5.6%		5.6 %	3.7%

ФИГ.90

163/163



ФИГ.92



ФИГ.91