



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102473803 B

(45) 授权公告日 2014. 09. 10

(21) 申请号 200980160642. 5

(22) 申请日 2009. 07. 28

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2012. 01. 21

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/RU2009/000374 2009. 07. 28

(87) PCT国际申请的公布数据
W02011/014091 RU 2011. 02. 03

(73) 专利权人 A · V · 维什尼科夫
地址 俄罗斯联邦莫斯科
专利权人 D · J · 索科洛夫

(72) 发明人 A · V · 维什尼科夫 D · J · 索科洛夫

(74) 专利代理机构 北京嘉和天工知识产权代理
事务所 (普通合伙) 11269
代理人 甘玲

(51) Int. Cl.

H01L 33/26 (2006. 01)

C09K 11/78 (2006. 01)

C09K 11/80 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1818016 A, 2006. 08. 16,

US 2008116422 A1, 2008. 05. 22,

US 2005088077 A1, 2005. 04. 28,

US 2007278451 A1, 2007. 12. 06,

US 2009153027 A1, 2009. 06. 18,

审查员 张云

权利要求书1页 说明书8页

(54) 发明名称

用于固体白光源的无机发光材料

(57) 摘要

本发明涉及照明工程领域, 并且特别涉及被蓝光激发时发射黄-橙光谱区域内的光的发光材料, 所述发光材料被用于固体白光源, 其中, 作为来自发光体的黄-橙光与通过 InGaN 光发射二极管在蓝光谱区 (440-480nm) 的发射生成的一次蓝光结合的结果, 产生了耀眼的白光。本发明凭借制备包括一定比例的氧化钇、稀土金属的氧化物以及氧化铝的无机发光材料使得扩展用于固体白光源的发光体的范围成为可能, 所述的比例使得产生具有平均成分符合通式 $(Y_{1-x-y}Ce_x\Sigma Ln_y)_{3+\alpha}Al_5O_{12+1.5\alpha}$ 的发光组合物成为可能, 其中: α 是表征与钇钼石榴石的已知值比较在化学计量指数的增加, 并且在 0. 033 至 2 的范围内变化; x 是铈的原子分数, 其等于 0. 001-0. 1; ΣLn 是来自 Gd、Tb、La、Yb 组成的组的一个或更多个镧系元素, 所述镧系元素与钇和铈一起形成钇次晶格。

1. 一种用于固体白光源的无机发光材料,所述无机发光材料基于 InGaN 蓝光 LED 并含有氧化钇、稀土金属的氧化物以及氧化铝,其特征在于,所述无机发光材料的组成符合通式 $(Y_{1-x-y}Ce_x\Sigma Ln_y)_{3+\alpha}Al_5O_{12+1.5\alpha}$,其中 α 定义化学计量指数在钇-钆石榴石的已知值上的增加,并且在 0.033-2 区间内变化;

x - 是铈的原子分数,所述铈的原子分数在 0.001-0.1 区间内变化;

ΣLn 是来自 Gd、Tb、La、Yb 的组的一个或多个镧系元素,所述镧系元素与钇和铈一起形成钇次晶格,其中 $Y_{1-x-y}Ce_x\Sigma Ln_y$ 的所述钇次晶格除了钇和铈以外还包含钆 Gd_p 、铽 Tb_q 、镧 La_r 和镱 Yb_s ,并且 $y = p+q+r+s$,其中 p - 钆的原子分数在 0.01-0.70 区间内变化; q - 铽的原子分数在 0.001-0.2 区间内变化; r, s - 镧和镱的原子分数在 0.001-0.1 区间内变化。

2. 根据权利要求 1 所述的无机发光材料,所述无机发光材料的化学计量指数 $3+\alpha$ 在 3.034 和 3.45 之间变化,所述无机发光材料为立方结构相,对于给定组成的稀土元素,所述相的照明特性不显著取决于化学计量值,而对于给定的化学计量指数,阳离子组成中的变化能够导致在 550-590nm 发光范围内最大光谱位置的改变,所述最大光谱位置的改变允许在 2700K 和 4500K 之间改变固体白光源的色温。

3. 根据权利要求 1 所述的无机发光材料,所述无机发光材料的化学计量指数 $3+\alpha$ 在 3.45 和 5 之间变化,所述无机发光材料为双相混合复合物,其中一个相为立方结构并且组成为 $(Y_{1-x-y}Ce_x\Sigma Ln_y)_{3.45}Al_5O_{12.67}$,而另一个相为组成为 $(Y_{1-x-y}Ce_x\Sigma Ln_y)_5Al_5O_{15}$ 的改良的铝酸钇,所述改良的铝酸钇以铈活化并掺杂以 Gd、Tb、La、Yb,对于给定的阳离子组成,两相化合物的照明特性因铝酸钇的正交变体的增加的比率,而由 $3+\alpha$ 的值决定,因此,最大发光光谱可以在 550 和 580nm 之间变化,并且所述白光源的色温能够从 2700 到 6000K 被改变。

用于固体白光源的无机发光材料

[0001] 本发明涉及照明技术领域,并且特别涉及发光材料,所述发光材料在被蓝光激发时发射黄-橙光谱区域内的光。这些材料被用于固体白光源,其中通过组合黄-橙磷光体与基于 InGaN 的蓝光 LED 生成的一次蓝光发射(在 440-480nm 光谱区域内)获得耀眼的白光。近年来,高效率白光源已在这些器件的基础上得以构建,具有直到 150 流明每瓦(lumens per watt)的光效,该光效高于白炽灯的光效超过 10 倍,并且是气体放电光源光效的几乎两倍。广泛持有的观点是当前固体白光源的发展将决定照明技术的未来。

[0002] 这种器件的性能大大取决于所用磷光体的化学组成。这些磷光体可以是硅酸盐、磷酸盐、氧化物、铝酸盐、氮化物或氮氧化物以及它们的化合物[C. Ronda, 发光:从理论到应用(Luminescence:From Theory to Application), Science. 2007, 260 页]。这些中最有效的是具有石榴石结构的铝酸盐磷光体,其被铈(III)氧化物活化,并且包含钇、钆以及其他稀土金属元素氧化物。它们在文献中表示为 YAG:Ce。这些磷光体的化学组成满足化学计量方程式 $(Y + \sum Ln)_3(\sum Me^{3+})_5O_{12}$, 其中 $Ln = Gd, Ce$ 以及与它们组合的一种或更多种镧系元素组的元素; Me^{3+} - 铝或与 Ga、In、Sc 组的一种或更多种元素组合的铝。比率 $\frac{(Y + \sum Ln)}{\sum Me^{3+}}$

严格固定并且等于 $\frac{3}{5}$ 。

[0003] Ln- 元素在 Ln- 铝石榴石的发光性质中扮演不同的角色:

[0004] 铈是发光的活化剂,活化剂即为其光跃迁决定颜色并且其摩尔浓度控制发光的亮度的原子(涉及到可以具有比 Pr、Yb 改良的功能);

[0005] Gd、Tb 和 Lu 可在长波(Gd、Tb)或短波(Lu)光谱区中移动最大发光光谱(Ga、In、Sc 扮演与 Lu 相似的角色);

[0006] Nd、Eu、Dy、Er、Ho、Tm 扮演辅助的角色,这在若干个专利中已被指出,但并未被量化。

[0007] 用于基于蓝光 LED 的固体光源的磷光体的光学性质一般使用以下主要参数来描述:

[0008] - 发光光谱(520-590nm)中的峰值;

[0009] - 110-125nm 发射谱带的半峰宽;

[0010] - 色温(T_c),其通常在 2500-7000K 范围内变化(如果该参数小于 4000K,则将发射称作“暖白”,如果 $T_c = 4000-5500K$,则发射被称作“标准白”,以及最后,当 $T_c > 5500K$ 时,其为“冷白”);

[0011] - 色坐标(x 和 y);

[0012] - 显色指数;

[0013] - 发光的亮度,通常通过与标准比较(最常通过与由 Nihcia 制成的试样比较)被评估。

[0014] 基于铈-活化的钇-铝石榴石 $(Y, Ce)_3Al_5O_{12}$ 的宽谱带黄-橙发射磷光体以及其制备方法首次于 1967 年由 Philips 的 G. Blasse 和 A. Brile 在若干个国家取得专利保护,包含

1967年4月29日的美国专利US 3564322(美国分类:313/468;国际分类:C09K11/77)。具有类似发光性质的更复杂的化合物 $(Y, Gd, Ce)_3Al_5O_{12}$ 于19世纪70年代被描述,并涉及到关于发光材料的基本手册[G. Blasse 和 B. C. Grabmaier, 发光材料 (“Luminescent materials”), Springer-Verlag, Berlin(1994); S. Shionoya. 磷光体手册 (Phosphor Handbook) Science, (1998), 921 页]。

[0015] 在 G. Blasse 三十年之后,1998 年和 2008 年之间,日本公司 Nichia 收到一系列器件的专利,该器件由发射波长为 450-470nm 的光的半导体 InGaN 异质结组成并被具有铈-活化的钇-铝石榴石结构的荧光物质粒子覆盖[美国专利号:1997 年 12 月 7 日的 5998925(美国分类:313/503;国际分类:H01J001/62),2000 年 5 月 30 日的 6069440(美国分类:313/486, 489;国际分类:H01L 033/00),2003 年 8 月 19 日的 6608332(美国分类:257/98),2003 年 8 月 19 日的 6614179(美国分类:353/512;国际分类:H01L 33/00), 7362048(美国分类:313/512)]。

[0016] 在所有这些专利中,作者检测了组成符合方程式:

[0017] $(Y_{1-x} \sum Ln_x)_3(Al_{1-a-b-c}Ga_aIn_b)_5O_{12}$ 的化合物的使用,其中钇、钆和铈与 Lu、Sm、La、Sc 一起是提及的主要稀土元素。

[0018] 在第一件日本专利之后,许多专利方案出现在文献中,提供针对经典化学计量石榴石化合物的钇次晶格在稀土金属元素方面具有改良的化学式,但保留广义方程式 $A_3B_5O_{12}$ 的新化合物。例如,针对钽-镨石榴石,美国专利号 6630077(2003 年 10 月 7 日,美国分类:313/468;国际分类:C09K11/27)的作者将所有 14 种 f 区元素包含在要求保护的镧系元素列表中,通过它们的功能作用将它们归类为磷光体晶体结构的形成(Tb、Lu、La、Gd、Yb),活化(Ce)以及辅助(Pr、Nd、Sm、Eu、Dy、Ho、Er、Tm)。

[0019] 一些最新的关于钇-铝石榴石的专利文件是专利申请:2008 年 5 月 22 日的 US20080116422(美国分类:252/301.4R;国际分类:C09K11/08)和 2008 年 11 月 27 日的 US 20080290355(美国分类:257/94;国际分类:C09K11/08)。第一个涉及一种化合物,其化学式具有 $[Y_{1-x-y-z-p-q}Gd_xTb_yYb_zLu_pCe_q]_3Al_5O_{12}$ 的形式,并且除了 Gd、Ce、Lu 和 Sm 之外,还对其添加 Tb 和 Yb。相同作者的专利申请 US 20080290355 中,磷光体组合物被化学式 $[Y_{1-x-y-z-q}Gd_xLu_yYb_zEu_q + \text{活化剂添加剂 Ce、Pr、Dy、Er、Sm}]_3Al_5O_{12}$ 给定,其中 14 种 f 区元素的 9 种被包含在镧系元素组内。

[0020] 用于使用钇-铝石榴石的蓝光 LED 的磷光体技术中的新趋势是通过改良已知组成的化合物的合成,所述改良是通过添加针对项目“A”和“B”较早的未被专利保护的替代物。这些研究是基于关于石榴石矿物的结构独特性的信息。在矿物学中,术语“石榴石”被应用于具有相同晶体结构但化学组成不同的多于 10 种矿物。特别是 $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ 、 $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ 、 $Mn_3Al_2Si_3O_{12}$,是公知的矿物。一般情况,具有石榴石结构的矿物的化学式被写作 $A_3B_2(BO_4)_3 = A_3B_5O_{12}$ 。可被称作类型“A”的离子的镧系元素、钙、镁、锰、铁等,具有十二面体配位(配位数 8)。类型“B”离子(Si^{4+} 以及部分地 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+} 、 Sc^{3+})具有四面体配位(配位数 4)。被氧离子围绕的铝离子具有八面体配位(配位数 6)。

[0021] 考虑到这些事实,2007 年 11 月 29 日的专利申请 US20070272899(美国分类:252/301.4F;国际分类:C09K11/08, 77)提出一种石榴石结构,该结构用镁和硅代替铝(Mg^{2+} 和 Si^{4+} 代替 2 个铝离子 Al^{3+}),该结构符合方程式:

[0022] $[(Y\text{ Gd} + \text{活化添加剂 Ce 和 / 或 Cr})]_3[Al_{5-2x}(Mg, Si)_x]O_{12}$ 。

[0023] 2007 年 12 月 6 日的专利申请 US20070278451 (美国分类: 252/301.4R; 国际分类: C09K11/08, 77) 提出一种两相化合物 $[BaAl_2O_4]_\alpha + [(Y+Ce, Pr, Eu, Dy, Tb, Mn, Ti/Fe)_3Al_5O_{12}]_\beta$, 其中, 根据作者所述, 固溶体的形成是可能的。结构的研究已显示, 当相“ α ”构成直到 20% 时, 试样具有立方结构, 而在更高含量时, 观察到晶体结构类型的非系统性改变。光学性质方面可获得的信息不包含建立磷光体结构与发光特性之间相关性的数据。通过针对两个试样引用的发光光谱判断, 磷光体达到足够高的亮度, 以及发出对应于 5100 和 6800K 的白光。

[0024] 该专利方案的进一步进展是 2008 年 10 月 9 日的专利申请 US 20080246005 (美国分类: 252/301.4R; 国际分类: C09K11/77), 其作者暗示使用由钇-铝石榴石 $[(Y+Gd, Lu, Ce, Yb, Pr, Sm)_3Al_5O_{12}]_{1-x}$ 与组成 $\{[Mg(\text{和 / 或 } Ca, Sr, Ba)_3[In(Ga, Sc)]_2Si_3O_{12}]\}_x$ 的石榴石形成的固溶体作为蓝光 LED 的磷光体。形式上该化合物与专利申请 US20070272899 (2007 年 11 月 29 日) 中所提出的一个化合物相同, 并且是混合的钇-铝-硅石榴石, 其中 Al(In, Ga, Sc) 的两个原子的被 Mg(Ca, Sr, Ba) 和 Si 部分取代。取代度 (x) 不超过 15%。

[0025] 2009 年 6 月 19 日的专利申请 US20090153027 (美国分类: 313/503; 国际分类: C09K11/78) 类似于本发明, 并且暗示组成 $[Y_{2-x-y-z-q}Gd_xCe_yPr_zDy_pO_3]_{1.5\pm\alpha} + (Al_2O_3)_{2.5\pm\beta}$ 的磷光体。专利的主题是通过使用一种磷光体获得暖白发射, 该磷光体的发光光谱通过引入三种活化剂 (即, 铈、镨和镱) 到组成中被移动到红场 (red field)。在说明书中作者甚至没有提到形成磷光体的钇和铝次系统的元素总和之间的关系可能有助于该目标的实现。根据作者所述, 在被专利保护的组成的框架内 [原子分数: Gd(0.001-0.4)Ce(0.01-0.2)、Pr(0.0001-0.1)、Dy(0.0001-0.1) 以及 α (0.01-0.1) 和 β (0.01-0.1)], 有可能在色温为 4000K 并且光谱中的主波长等于 565nm, 在 $x = 0.405-0.515$; $y = 0.355-0.550$ 的区间内改变色坐标。通过使用三种活化剂达到的效果可以认为是微不足道的 (参见表示我们的磷光体的特性表)。

[0026] 同时, 在满足作者的目标中, 镧系元素-铝总和的指数 (分数) 中的变化的角色根本不清楚。更奇怪的是, 仅报道了一种化合物 (从许多可能中) 的发射性能, 即 $[Y_{2.66}Gd_{0.32}Ce_{0.03}Pr_{0.005}Dy_{0.005}]Al_{5.02}O_{12.06}$, 其中元素 $(Y + \sum Ln)$ 的总和等于 3.02。

[0027] 没有任何动机, 作者声明了铝分数 (β) 不应超过“5”的观点 (“为了增加根据本发明的磷光体的量子效率, 阴离子氧化物的分数不应超过 5.0 单位”)。但三行之后, 他们又说当 $\alpha = 0$ 时, β 分数增加 0.01 导致量子效率改变大约 1%。(在该情况中, 首先不清楚该量子效率是如何已被测量的, 其次使用什么技术以达到如此精确度。)另一方面, 作者指出, α -分数的减小将导致光谱变窄, 即发光谱带半宽的减小。对所表明参数的作用程度针对每 0.005 单位的 α -分数由值 0.5-0.8nm 来描述。作者观察到的最大移动在 118 和 115nm 之间。这意味着作者研究的试样中 α -分数的最大变化是 0.03。根据作者所述, 优选值为 $\alpha = 0.01$ 和 $\beta = 0.03$ (“根据本发明的优选实施方案, 稳定计量指数《 α 》为... 0.01, 第二指数《 β 》, 其增量不能超过 0.03 摩尔分数”)。

[0028] 考虑到该结论以及也不存在与指数在磷光体发光性质上的作用有关的定量的数据, 自然要对该专利保护的权利要求中包含的 α 和 β 的上限值被发现等于 0.1 的正确性有疑问。

[0029] 应该尤其强调的是,优选指数实际上与他们在 2006 年 11 月 14 日的美国专利号 7135129(美国分类:252/301.4R;国际分类:C09K11/08)中已表明的指数相同。

[0030] 在其技术实质中,该专利最接近我们提出的本发明。作者申请了针对组成为 $[(Y_{1-x-y-z-q}Gd_x Dy_y Yb_z Er_q Ce_p)]_a (Al_{1-n-m-k} Ga_n Sc_k In_l)_\beta O_{12}$ 的磷光体的专利权利要求,所述磷光体的化学计量指数 $\alpha = 2.97-3.02$ 并且 $\beta = 4.98-5.02$,不同于针对钇铝石榴石的化学计量组成的常规分数 3 和 5。在涉及基于经典钇铝石榴石的磷光体已知的专利文献中,作者首先提出合成非化学计量的石榴石,尽管组成标记为非常窄的范围(± 0.02)。

[0031] 发光材料通过从 Gd、Y、Ce、Dy、Er、Yb、Al 和 Ga 的硝酸盐混合溶液中与氨共沉淀的这些金属的氢氧化物的混合的三段热处理被获得。前驱体混合物在助熔剂存在下在 H_2+3N_2 气体混合物中被退火,初始在 500K,然后在 900-1100K,并且最后在 1400-1700K,并且然后逐渐冷却到 400K。将得到的产品在热处理之后高度烧结,并研磨至 $< 1.5 \mu m$ 的颗粒。

[0032] 专利保护的发光材料在蓝光 LED 激发下的最大发射光谱在 535nm 和 590nm 之间变化,所述变化取决于组成。通过混合黄-橙发射磷光体与蓝光 LED 生成的白光呈现 3000K 到 16000K 的色温。

[0033] 本发明的目的是扩展用于固体白光源的无机发光材料的范围。

[0034] 该目的通过创建基于蓝光发射 InGaN LED 用于固体白光源的无机发光材料来实现,所述无机发光材料含有氧化钇、稀土金属元素的氧化物以及氧化铝。新无机发光材料的组成符合通式 $(Y_{1-x-y}Ce_x \Sigma Ln_y)_{3+\alpha} Al_5O_{12+1.5\alpha}$,

[0035] 其中: α 是表征与钇铝石榴石的已知值比较在化学计量指数的增加,并且在 0.033 至 2 的范围内变化;

[0036] x 是铈的原子分数,其等于 0.001-0.1;

[0037] ΣLn 是来自 Gd、Tb、La、Yb 组成的组的一个或多个镧系元素,所述镧系元素与钇和铈一起形成钇次晶格。除这些元素以外,所述次晶格可以含有 Pr、Nd、Sm、Eu、Dy、Er、Lu;

[0038] 无机发光材料的钇次晶格 $Y_{1-x-y}Ce_x \Sigma Ln_y$ 除了钇和铈(x)之外还包含钆(Gd_p)、铽(Tb_q)、镧(La_r)和镱(Yb_s),使得 $y = 1-x = p+q+r+s$,其中 p 是钆的原子分数,所述钆的原子分数在 0.01-0.70 区间内变化; q -铽的原子分数在 0.001-0.2 区间内变化; r 、 s -镧和镱的原子分数在 0.001-0.1 区间内变化。

[0039] 对于在 3.034 和 3.45 之间变化的化学计量指数 $(3+\alpha)$,所提出的材料是立方结构相。对于给定组成的稀土元素,该相的照明特性不显著取决于化学计量值,而对于给定化学计量指数,阳离子组成的变化能够导致色坐标以及在 550-590nm 发光范围内最大光谱位置的变化。最大光谱位置的变化允许在 2700K 和 4500K 之间固体白光源的色温的变化。

[0040] 在范围 $3.45 < y(Y_{1-x} \Sigma Ln_x)_{3+\alpha} < 5$ 上,所提出的发光材料是两相组合物,其中一个相 $(Y_{1-x-y}Ce_x \Sigma Ln_y)_{3.45} Al_5O_{12.67}$ 具有立方结构,而另一个相 $(Y_{1-x-y}Ce_x \Sigma Ln_y)_5 Al_5O_{15}$ 是掺杂以 Gd、Tb、La、Yb 并以铈活化的铝酸钇的正交变体。对于给定的阳离子组成,包含两种相的试样的发光特性由控制立方相与正交相之间关系的 $(3+\alpha)$ 的值决定。因此,固体白光源的色温可以在 3000K 和 6000K 之间变化,所述变化取决于组成。

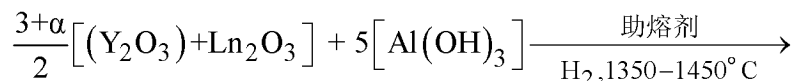
[0041] 我们的研究显示,组成符合通式 $(Y_{1-x-y} \Sigma Ln_y)_{3+\alpha} Al_5O_{12+1.5\alpha}$ 的磷光体的发光特性类似于或相同于工业标准的以及由我们合成的常规钇-铝石榴石的发光特性,伴随 α 在 0.03

$\alpha < 2$ (表 1) 的限定内变化。所表示的区间的下限 ($\alpha = 0.033$) 满足原型中指定的限定,而上限符合通式 $(Y + \sum L_n)_5 Al_5 O_{15}$, 即化合物中的比例 $(Y + \sum L_n) / Al = 1$ 。

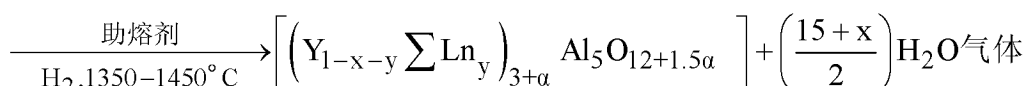
[0042] 示例性实施例

[0043] 在实施例的列表中给出组成的磷光体通过热处理钇、铈、钆、铽、镧、铈的混合氧化物和氢氧化铝 (或从硝酸盐水溶液沉淀出的混合的氢氧化物) 被获得。然后制备的混合物在助熔剂存在下烧结,所述助熔剂通过在反应固体的表面上形成液相帮助加速质量转移:

[0044]

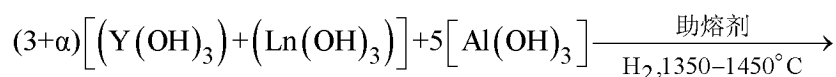


[0045]

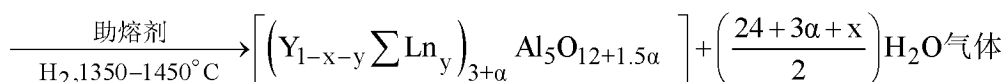


[0046] 或者

[0047]



[0048]



[0049] 其中水的量的以 $x/2$ 增加,其中 x 是母体氧化物混合中 CeO_2 的摩尔数,所述摩尔数与 CeO_2 在氢中还还原到 Ce_2O_3 有关联。

[0050] 钇的氯化物与氟化物 (直到氧化物质量的 7-10%)、铝和铈的氟化物 ($< 1\%$) 在少量的硼酸 ($< 0.5\%$) 存在下的混合被用作助熔剂。

[0051] 具有已知颗粒尺寸分布 (用激光粒度分析仪测量) 的原材料 (镧系元素氧化物和氢氧化铝) 以干态在振动器或在加盖的聚乙烯容器中使用聚乙烯包覆的金属球的偏心混合器中被混合。烧结在氧化铝刚玉坩锅 (Al_2O_3) 中完成,伴随在还原介质 (N_2+H_2) 中以 7-10 度 / 分钟的速率加热试剂到 1350-1450°C。最高温度处的热处理持续时间为 3-5 小时。然后在 2.5 小时期间将坩锅冷却到 400°C。

[0052] 对所制备磷光体的研究显示,化学计量的石榴石组成的样品被高温烧结。如果指数 $3+\alpha$ 为 > 3.1 ,热处理之后的平均颗粒尺寸为 3.5-5.0 微米,在正确选择前驱体颗粒尺寸条件下没有任何的研磨。

[0053] 将制备的样品在大量蒸馏水中冲洗若干次,以去除助熔剂,并于 150°C 在干燥室中干燥。

[0054] 实施例 1:

[0055] 组成 $(Y_{0.847}Gd_{0.129}Ce_{0.024})_{3.00}Al_5O_{12}$ 的合成,使用 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 、 CeO_2 和 $Al(OH)_3$ 作为前驱体。烧结温度 1400°C。热处理持续时间 3.5 小时。

[0056] 实施例 2:

[0057] 组成 $(Y_{0.851}Gd_{0.127}Ce_{0.022})_{3.03}Al_5O_{12.045}$ 的合成。反应混合物由氢氧化物的共沉淀来制备。烧结温度 1350°C。热处理持续时间 3 小时。

[0058] 实施例 3:

[0059] 组成 $(Y_{0.864}Gd_{0.115}Ce_{0.021})_{3.34}Al_5O_{12.465}$ 的合成, 使用 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 、 CeO_2 和 $Al(OH)_3$ 作为原料。烧结温度 $1400^{\circ}C$ 。热处理持续时间 3.5 小时。

[0060] 实施例 4 :

[0061] 组成 $(Y_{0.555}Gd_{0.4}La_{0.005}Ce_{0.04})_{3.5}Al_5O_{12.75}$ 的合成, 使用 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 、 La_2O_3 、 CeO_2 和 $Al(OH)_3$ 作为原料。烧结温度 $1450^{\circ}C$ 。热处理持续时间 4 小时。

[0062] 实施例 5 :

[0063] 组成 $(Y_{0.95}Gd_{0.01}Ce_{0.04})_{3.5}Al_5O_{12.75}$ 的合成, 使用 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 、 CeO_2 和 $Al(OH)_3$ 作为前驱体。烧结温度 $1450^{\circ}C$ 。热处理持续时间 4 小时。

[0064] 实施例 6 :

[0065] 组成 $(Y_{0.955}Yb_{0.005}Ce_{0.04})_{4.00}Al_5O_{13.5}$ 的合成, 使用 Y_2O_3 、 Yb_2O_3 、 CeO_2 和 $Al(OH)_3$ 作为原料。烧结温度 $1450^{\circ}C$ 。热处理持续时间 4 小时。

[0066] 实施例 7 :

[0067] 组成 $(Y_{0.95}Tb_{0.01}Ce_{0.04})_{5.00}Al_5O_{15}$ 的合成, 使用 Y_2O_3 、 Tb_4O_7 、 CeO_2 和 $Al(OH)_3$ 作为原料。烧结温度 $1450^{\circ}C$ 。热处理持续时间 5 小时。

[0068] 试样 1-7 的发光特性在检测仪器上使用两种方法被测量。在第一种方法中, 用蓝光直接照射合成的黄-橙磷光体粉末被反射时, 记录白光发射光谱。在第二种方法中, 用蓝光穿过具有分散的磷光体的有机基质之后, 即在模拟基于蓝光 LED 的白光 LED 灯的功能性的条件下, 记录光谱。使用第二种方法进行的光谱测量在表 1 中以斜体存在。为了比较的目的, 关于 Nichia 生产的工业磷光体试样的发光特性的数据也在相同表格中给出。

[0069] 表 1 得到的磷光体的特性 :

[0070] $I_{rel. 单位}$ - 相对亮度 ; λ_{max} , nm - 最大发光光谱 ; $\Delta \lambda_{0.5}$, nm - 在最大纵坐标的半宽处发光谱带的宽度 ; Tc - 色温, K

[0071]

磷光体组成: $(Y_{1-x}\sum Ln_x)_{3+\alpha}Al_5O_{12+1.5\alpha}$	$I_{Rel.}$ 单位	黄-橙发光谱带（470-750 nm）的性质				T_c, K	相结构
		$\lambda,$ nm	$\Delta\lambda_{0.5}$	色坐标			
				x	y		
Nichia-1: $(Y_{1-x}\sum Ln_x)_3Al_5O_{12}$	100	570	122	0.3838	0.4367	4276	立方
Nichia-2: $(Y_{1-x}\sum Ln_x)_3Al_5O_{12}$	100	571	123	0.3974	0.4563	4089	立方
$(Y_{0.847}Gd_{0.129}Ce_{0.024})_{3.00}Al_5O_{12}$	98 96	572 576	120 121	0.4079 0.409	0.4581 0.404	3899 3550	立方
$(Y_{0.851}Gd_{0.127}Ce_{0.022})_{3.03}Al_5O_{12.045}$	99	572	122	0.4176	0.4672	3773	立方
$(Y_{0.864}Gd_{0.115}Ce_{0.021})_{3.34}Al_5O_{12.465}$	101	571	120	0.3938	0.4439	4100	立方
$(Y_{0.555}Gd_{0.4}La_{0.005}Ce_{0.04})_{3.5}Al_5O_{12.75}$	82 90 80	567 578 578	130 125 125	0.4629 0.441 0.419	0.4987 0.443 0.366	3245 3260 2960	<u>立方</u> 正交-r = $\frac{10}{1.5}$
$(Y_{0.95}Gd_{0.01}Ce_{0.04})_{3.5}Al_5O_{12.75}$	100 100	564 564	123 118	0.4052 0.399	0.5331 0.452	4279 4050	<u>立方</u> 正交-r = $\frac{10}{0.6}$
$(Y_{0.955}Yb_{0.005}Ce_{0.04})_{4.00}Al_5O_{13.5}$	82	564	118	0.363	0.400	4550	<u>立方</u> 正交-r = $\frac{10}{5.5}$
$(Y_{0.95}Tb_{0.01}Ce_{0.04})_{5.00}Al_5O_{15}$	70	564	114	0.348	0.3761	4950	<u>立方</u> 正交-r = $\frac{3.3}{10}$

[0072] 试样的 X-射线物相分析显示,在 $3+\alpha$ 为从 3 到 (3.4-3.5) 的指数范围,存在立方结构相,所述相的均匀性被保留,尽管指数从经典石榴石 $A_3B_5O_{12}$ 的限值有显著偏差,对于经典石榴石的限值来说,“3”被认为是严格符合的指数。

[0073] 在另一种钇-铝-氧化合物,即 $YAlO_3(Y_5Al_5O_{15})$ 的晶体结构方面,对来自文献的数据的分析显示,取决于制造条件,晶体结构可以具有正交、六方或立方结构 [S. Mathur, H. Shen a. o. :J. of Material Chemistry. (材料化学杂志)2004]。立方相的晶格参数(选定的粉末衍射数据 (Selected Powder Diffraction Data), JCPDS, file 38-0222) 以及针对该组 hkl 指数的衍射反射与 $Y_3Al_5O_{12}$ 重合,尽管在钇-铝比率上有显著差别。

[0074] 因此,非化学计量的相 $(Y_{1-x-y}\sum Ln_y)_{3+\alpha}Al_5O_{12+1.5\alpha}$,所述相组成符合从 3 到 3.45 的指数变化,所述相可被认为是在 $Y_3Al_5O_{15}$ 与立方铝酸钇 $Y_5Al_5O_{15}$ 之间的均相固溶体。考虑到结构上的相似性以及两种铝酸盐的晶格参数重合的事实,($3+\alpha$) 指数的变化(在给定组成

的钇次晶格和固定的铈浓度)不会导致黄-橙冷光亮度,光谱中最大谱带的位置,色坐标以及色温的明显的改变(参见实验数据的表)。

[0075] 根据 x-射线物相分析的结果,在 $(3+\alpha) > 3.5$ 时,系统变成两相系统。到两相区的过渡以来自的正交变体 $YAlO_3$ 的一组反射的出现为标志。在指数区间 3.5 到 4.5 中发光亮度与立方相相比减小小于 20-25%。表的右手栏显示立方相与正交相比例的数据,该数据被取为等于从每种相 100% 反射的强度的比率(立方相: $d = 2.707$, $hkl[420]$; 正交相: $d = 2.617$, $hkl[121]$)。具有组成 $(Y_{0.95}Tb_{0.01}Ce_{0.04})_5Al_5O_{15}$ 的试样因同时存在掺杂钇-铝的立方和正交变体,也是两相的。

[0076] 在过渡为两相区的过程中,观察到随着正交相的含量增加蓝光反射的强度增加。这是因为 $YAlO_3$ 的反射系数大于 $Y_3Al_5O_{12}$ 的反射系数(分别为 1.95 和 1.82,根据 [C. Ronda, 发光:从理论到应用 (Luminescence:From Theory to Application), Science. 2007, 260 页])。

[0077] 当在蓝光发射从磷光体表面被反射时记录白光源的总发射谱时,来自具有组成 $(Y_{0.96}Ce_{0.04})_{4.00}Al_5O_{13.5}$ 的试样的最大蓝光和最大黄-橙光发射的关系为约 3 : 1,并在 $(Y_{0.95}Tb_{0.01}Ce_{0.04})_5Al_5O_{15}$ 的情况达到 6 : 1。因此,色温从 4278K 增加到 15000K。如果蓝光发射穿过具有悬浮的磷光体的聚合有机基质,形成类似于灯泡白光 LED 灯覆层的覆层,有可能通过改变吸光度层的厚度,或磷光体的浓度来完全“利用”蓝光发射,并且即使是在 $(Y_{0.95}Tb_{0.01}Ce_{0.04})_{5.00}Al_5O_{15}$ 试样的情况,降低白光 LED 色温至 4500-6000K。相较于立方相,发光亮度在从 3.5 至 4.5 的范围内以少于 < 20-25% 减少。

[0078] 因此,在 $(Y-Ln)_3Al_5O_{12}-Y_5Al_5O_{15}$ 系统中的发光材料尽管 $\frac{Y+Ln}{Al}$ 比率从 0.604 显著增加到 1,却具备可与组成符合化学计量的石榴石的试样的发光性质相比的发光性质。