



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109135747 A

(43)申请公布日 2019.01.04

(21)申请号 201811150931.4

H01L 33/50(2010.01)

(22)申请日 2018.09.29

(66)本国优先权数据

201810147245.5 2018.02.12 CN

(71)申请人 有研稀土新材料股份有限公司

地址 100088 北京市西城区新街口外大街2号

申请人 国科稀土新材料有限公司

(72)发明人 刘荣辉 刘元红 张霞 高慰

马小乐 徐会兵

(74)专利代理机构 北京智桥联合知识产权代理

事务所(普通合伙) 11560

代理人 段啸冉

(51)Int.Cl.

C09K 11/79(2006.01)

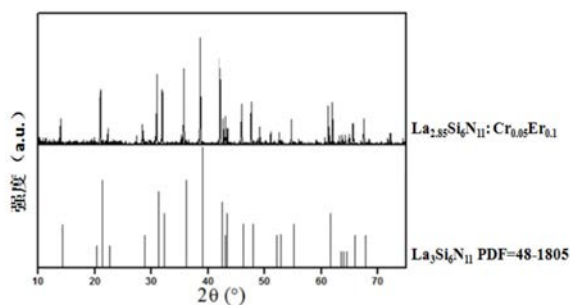
权利要求书1页 说明书10页 附图3页

(54)发明名称

一种氮化物发光材料及包含其的发光装置

(57)摘要

本发明属于发光材料技术领域,具体而言,涉及一种氮化物发光材料及包含该发光材料的发光装置。本发明所述氮化物发光材料,包含结构式为 $R_wQ_xSi_yN_z$ 的无机化合物,所述发光材料的激发波长在300-650nm,近红外光区的发射主峰为900-1100nm的宽带发射,该发光材料的激发波长比较宽泛,能很好的吸收紫外可见光,相对于近红外有机发光材料和其他体系无机发光材料有更强的近红外发光,是一种理想的近红外装置应用材料。



1. 一种氮化物发光材料,其特征在于,所述发光材料包含化学式为 $R_wQ_xSi_yN_z$ 的无机化合物;其中,

所述R元素选自Yb元素、Nd元素或Er元素中的一种,且含有Cr元素,或Cr和Ce元素;

所述Q元素选自La元素、Gd元素、Lu元素、Y元素或Sc元素中的一种或两种;

且所述参数w、x、y和z满足如下关系: $0 < w \leq 0.5, 2.5 \leq x+w \leq 3.5, 5.5 \leq y \leq 6.5, 10 \leq z \leq 12$ 。

2. 根据权利要求1所述的氮化物发光材料,其特征在于,所述参数w、x、y和z满足如下关系: $0.01 \leq w \leq 0.3, (x+w):y:z=3:6:11$ 。

3. 根据权利要求1或2所述的氮化物发光材料,其特征在于,所述R元素为Cr元素和Yb元素。

4. 根据权利要求1或2所述的氮化物发光材料,其特征在于,所述R元素为Cr元素、Ce元素和Er元素。

5. 根据权利要求1-4任一所述的氮化物发光材料,其特征在于,所述无机化合物与 $La_3Si_6N_{11}$ 具有相同的晶体结构。

6. 根据权利要求1-5任一所述的氮化物发光材料,其特征在于,所述Q元素为La元素。

7. 一种发光装置,包括荧光体和激发光源,其特征在于,所述荧光体包括权利要求1-6中任一项所述的氮化物发光材料。

8. 根据权利要求7所述的发光装置,其特征在于,所述发光装置包含半导体芯片(2)、光转化部I(1)和光转化部II(6);所述光转化部I(1)吸收所述半导体芯片(2)发出的一次光,并转换为更高波长的二次光,所述光转化部II(6)吸收所述半导体芯片(2)的一次光和所述光转化部I(1)发出的二次光,并转换为更高波长的三次光;

所述光转化部I(1)至少含有氮化物发光材料I,所述光转化部II(6)至少含有权利要求1-5任一项所述的氮化物发光材料。

9. 根据权利要求8所述的发光装置,其特征在于,所述氮化物发光材料I为在所述半导体芯片(2)激发下,可以发射出峰值波长为580-650nm的发射光的发光材料。

10. 根据权利要求8或9所述的发光装置,其特征在于,所述氮化物发光材料I为选自通式 $M_mAl_aSi_bN_c:Eu_d$ 或 $MeSi_fN_g:Eu_n$ 中的发光材料中的一种或两种;其中,

所述M元素至少含有Ca元素和/或Sr元素;

所述参数m、a、b、c、d、e、f、g和n满足如下关系: $0.8 \leq m \leq 1.2, 0.8 \leq a \leq 1.2, 0.8 \leq b \leq 1.2, 2 \leq c \leq 4, 0.0001 \leq d \leq 0.1, 1.8 \leq e \leq 2.2, 4 \leq f \leq 6, 7 \leq g \leq 9, 0.0001 \leq n \leq 0.1$ 。

11. 根据权利要求8-10任一所述的发光装置,其特征在于,所述氮化物发光材料I具有如 $CaAlSiN_3$ 或 $Sr_2Si_5N_8$ 的晶型结构。

12. 根据权利要求8-11任一所述的发光装置,其特征在于,所述氮化物发光材料I中,所述M元素为Ca和Sr元素,其中Sr元素占所述M元素的摩尔百分比为z,且 $80\% \leq z < 100\%$ 。

13. 根据权利要求8-12任一所述的发光装置,其特征在于,所述半导体芯片(2)发射峰值波长范围为350-500nm,优选440-460nm。

一种氮化物发光材料及包含其的发光装置

技术领域

[0001] 本发明属于发光材料技术领域,具体而言,涉及一种氮化物发光材料及包含该发光材料的发光装置。

背景技术

[0002] 近红外光(NIR)是波长范围从700-2500nm的电磁波,是人们最早发现的非可见光区域,近红外区内光散射效应大,穿透深度大,被吸收的光强很小,而且其波长短,能够不被玻璃或石英介质所吸收,可广泛用于无伤害的去掉生物组织、天文测量、光纤通讯等领域,因此,对近红外技术应用的报道越来越多。

[0003] 稀土离子(4f)近红外发光具有强度高、线宽窄、寿命长、背景小的特点,在光信号放大、激光系统、荧光免疫分析等方面有特殊的优点,这一系列优势是其他近红外发光材料所无法比拟的。随着近红外领域研究的深入和其应用范围的扩大,特别是随着光通讯、公共安全和生物医疗等行业的发展,迫切需要一种具有良好发光性能的近红外材料。而1000nm附近的近红外光,能够作为高效太阳光谱转换材料,在低阈值NIR激光器、商品防伪以及提高C-Si太阳能电池转换等方面具有较大潜力。

[0004] 现有的近红外短波光的获取方式主要有红外芯片,或卤素灯经过分光,或光致发光的过渡金属或稀土金属的氧化物,或电致发光的有机配合物(Chemistry Letters,2004,33:50-51;Advanced Functional Materials,2002,12:745-751;中国化学会学术年会,2016)。然而,现有近红外发光装置中普遍存在所使用的红外芯片激发效率低、成本高等问题;而使用卤素灯则需要经过滤光,导致大部分光被分光导致使用效率偏低,同时,受限于卤素灯产热量大,无法应用于小型设备。而现有的电致发光材料装置和技术尚不成熟,且在红外光谱部分发光效率低、稳定性差,仍是限制其应用的一个最大瓶颈。因此,继续寻找合适的体系并研究它们的结构与其近红外发光性能的关系仍是将来工作重点之一。

发明内容

[0005] 为此,本发明所要解决的技术问题在于提供一种氮化物发光材料,该发光材料在蓝光、近紫外光及红光激发下,可以实现高效近红外光(900-1100nm)的发射;

[0006] 本发明所要解决的第二个技术问题在于提供一种保护该发光材料的发光装置,以解决现有技术中近红外发光材料和发光装置稳定性差、发光效率低的问题。

[0007] 为解决上述技术问题,本发明所述的一种氮化物发光材料,所述发光材料包含化学式为 $R_wQ_xSi_yN_z$ 的无机化合物;其中,

[0008] 所述R元素选自Yb元素、Nd元素或Er元素中的一种,且含有Cr元素,或Cr和Ce元素;

[0009] 所述Q元素选自La元素、Gd元素、Lu元素、Y元素或Sc元素中的一种或两种;

[0010] 且所述参数w、x、y和z满足如下关系: $0 < w \leq 0.5$, $2.5 \leq x+w \leq 3.5$, $5.5 \leq y \leq 6.5$, $10 \leq z \leq 12$ 。

[0011] 优选的,所述的氮化物发光材料中,所述参数w、x、y和z满足如下关系: $0.01 \leq w \leq$

0.3, $(x+w):y:z=3:6:11$ 。

[0012] 更优的,所述R元素为Cr元素和Yb元素。

[0013] 更优的,所述R元素为Cr元素、Ce元素和Er元素

[0014] 更优的,所述无机化合物与 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 具有相同的晶体结构。

[0015] 更优的,所述Q元素为La元素。

[0016] 本发明所述近红外发光材料的发射光谱在900-1100nm范围的最高峰值强度为A,发射光谱在700-750nm范围内的最高峰值强度为B, $0.95 \leq A/(A+B) \leq 0.99$ 。

[0017] 本发明所述近红外发光材料的制备方法,包括以下步骤:

[0018] (1) 按照化学式 $\text{R}_w\text{Q}_x\text{Si}_y\text{N}_z$ 进行配料,选取R元素、Q元素的单质、氮化物、氧化物或它们的合金以及 Si_3N_4 ,按照上述化学式表达要求的摩尔配比称取相应原料并均匀混合;

[0019] (2) 将步骤(1)得到的混合体放入容器并在氮气或其他非氧化气氛下高温焙烧,最高烧结温度为1500-2000℃,焙烧时间为5-40h;

[0020] (3) 将步骤(2)中的焙烧产物经破碎、洗涤、过筛和烘干后处理得到近红外发光材料。

[0021] 本发明中所用的发光材料可使用现有技术的方法或将来发现的新方法进行制备。

[0022] 本发明所得的发光材料可以制造发光装置,采用本发明的发光材料所制造的红外发光装置可以应用于近红外短波段探测、医疗等领域。

[0023] 本发明还公开了一种发光装置,包括荧光体和激发光源,所述荧光体包括所述的氮化物发光材料。

[0024] 作为优选的结构,所述发光装置包含半导体芯片、光转化部I和光转化部II;所述光转化部I吸收所述半导体芯片发出的一次光,并转换为更高波长的二次光,所述光转化部II吸收所述半导体芯片的一次光和所述光转化部I发出的二次光,并转换为更高波长的三次光;

[0025] 所述光转化部I至少含有氮化物发光材料I,所述光转化部II至少含有所述的氮化物发光材料。

[0026] 优选的,所述氮化物发光材料I为在所述半导体芯片激发下,可以发射出峰值波长为580-650nm的发射光的发光材料。

[0027] 优选的,所述的发光装置中,所述氮化物发光材料I为选自通式 $\text{M}_m\text{Al}_a\text{Si}_b\text{N}_c:\text{Eu}_d$ 或 $\text{M}_e\text{Si}_f\text{N}_g:\text{Eu}_n$ 中的发光材料中的一种或两种;其中,

[0028] 所述M元素至少含有Ca元素和/或Sr元素;

[0029] 所述参数m、a、b、c、d、e、f、g和n满足如下关系: $0.8 \leq m \leq 1.2$, $0.8 \leq a \leq 1.2$, $0.8 \leq b \leq 1.2$, $2 \leq c \leq 4$, $0.0001 \leq d \leq 0.1$, $1.8 \leq e \leq 2.2$, $4 \leq f \leq 6$, $7 \leq g \leq 9$, $0.0001 \leq n \leq 0.1$ 。

[0030] 优选的,所述氮化物发光材料I具有如 CaAlSiN_3 或 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 的晶型结构。

[0031] 优选的,所述氮化物发光材料I中,所述M元素为Ca和Sr元素,其中Sr元素占所述M元素的摩尔百分比为z,且 $80\% \leq z < 100\%$ 。

[0032] 本发明中所用的氮化物发光材料I可使用现有技术的方法或将来发现的新方法进行制备。

[0033] 优选的,所述半导体芯片发射峰值波长范围为350-500nm,优选440-460nm。

[0034] 本发明所述氮化物发光材料,包含结构式为 $\text{R}_w\text{Q}_x\text{Si}_y\text{N}_z$ 的无机化合物,所述发光材

料的激发波长在300–650nm,近红外光区的发射主峰为900–1100nm的宽带发射,该发光材料的激发波长比较宽泛,能很好的吸收紫外可见光,相对于近红外有机发光材料和其他体系无机发光材料有更强的近红外发光。本发明所述的发光材料是 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 结构,其结构非常稳定,空间群为 $P4bm$,金属阳离子和硅离子均有两种格位,晶体结构由 SiN_4 四面体形成的三维网络组成,具有高度凝聚网状结构,这使得 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 表现出良好的温度特性,为制作性能优异热稳定性好的新型红外发光材料提供了重要的结构支撑,使得制得发光材料具有很好的耐热性、耐水性以及光稳定性,同时制备工艺简单、成本较低,是一种理想的近红外装置应用材料。

[0035] 应用本发明所述发光材料,通过组成如上所述的发光装置,能够在不同蓝光、近紫外光及红光激发下获得近红外光,不仅能够应用于近红外短波段探测、医疗等领域,而且避免了其他近红外光获取方式的弊端,本发明的发光装置发光效率高、成本低,可应用于各种类型设备。

附图说明

[0036] 为了使本发明的内容更容易被清楚的理解,下面根据本发明的具体实施例并结合附图,对本发明作进一步详细的说明,其中

[0037] 图1为本发明实施例1制得近红外发光材料的XRD图;

[0038] 图2为本发明实施例1和实施例2制得近红外发光材料和对比例1中发光材料的发射光谱图,激发波长为460nm;

[0039] 图3为本发明实施例3制得近红外发光材料和对比例2发光材料的发射光谱图,激发波长460nm;

[0040] 图4为本发明实施例4制得近红外发光材料和对比例3发光材料的发射光谱图,激发波长460nm;

[0041] 图5示出了本发明实施例4制得近红外发光材料的发射光谱图;

[0042] 图6为本发明所述发光装置的结构示意图;

[0043] 图中附图标记表示为:1-光转化部I,2-半导体芯片,3-引脚,4-热沉,5-基座,6-光转化部II,7-塑料透镜。

具体实施方式

[0044] 为便于理解本发明,本发明列举实施例如下,本领域技术人员应该明了,所述实施例仅仅用于帮助理解本发明,不应视为对本发明的具体限制。需要说明的是,在不冲突的情况下,本申请中的实施例及实施例中的特征可以相互组合,下面将结合实施例来详细说明本发明。

[0045] 如背景中介绍所述,现有近红外发光装置中存在所使用的红外芯片激发效率低、成本高等问题。使用卤素灯则需要经过滤光,大部分光被分光导致使用效率偏低,同时卤素灯产热量大,无法应用于小型设备。而现有的电致发光材料装置和技术尚不成熟,且在红外光谱部分发光效率低、稳定性差,仍是限制其应用的一个最大瓶颈。

[0046] 在本发明一种典型的实施方式中,提供了一种氮化物发光材料一种近红外发光材料,该发光材料包含无机化合物,无机化合物的化学式为 $\text{R}_w\text{Q}_x\text{Si}_y\text{N}_z$,R元素为选自Yb元素、Nd

元素或Er元素中的一种,且含有Cr元素,或Cr和Ce元素,Q元素为La、Gd、Lu、Y和Sc中的一种或两种,且 $0 < w \leq 0.5$, $2.5 \leq x+w \leq 3.5$, $5.5 \leq y \leq 6.5$, $10 \leq z \leq 12$ 。

[0047] 现有技术中以Yb、Nd、Er单掺的传统近红外发光材料量子效率较低,从而限制其应用。克服这一缺点的有效途径是在上述近红外发光材料中共掺 Cr^{3+} 或/和 Ce^{3+} 等宽带发射稀土元素,通过敏化剂 Cr^{3+} 或/和 Ce^{3+} 与激活剂Yb、Nd、Er间的共振能量传递,可提高量子效率和发射强度,应用本发明的技术方案,通过调整La:Si:N以及敏化剂、激活剂离子的比例,能够形成以必含敏化剂 Cr^{3+} 或必含敏化剂 Cr^{3+} 和 Ce^{3+} 和激活剂Yb、Nd、Er中的一种的 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 晶体结构,这使得激活剂中心在三价稀土离子以及Si-N四面体场的作用下获得更高的跃迁能量,从而改善目前氮化物发光材料光效低的问题,获得高光效发射,而且以 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 晶体结构作为基质,从而制备出高热稳定性的发光材料,因而适合用于高能量密度激发的装置。

[0048] 本发明的上述氮化物发光材料中,其晶体结构是由M-A多面体构建的,而通过将Q与Si-N四面体以角-角或者边-边链接能够得到不同结构的发光材料。为了使本发明的氮化物发光材料具有与 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 一样的晶体结构,而又不致引入其他杂相,在本发明的氮化物发光材料中,选择Q元素为三价稀土元素La、Gd、Lu、Y和Sc中的一种或两种时,能够保证发光材料晶格的严格生长,获得高稳定性发光材料,然而上述元素的引入量应当合适,当 $x+w < 2.5$ 时,在焙烧过程中由于元素配比的差异而导致不能生成纯相从而导致发光材料性能变差;当 $x+w > 3.5$ 时,过量的原料剩余同样影响发光材料纯相的生成,且发光材料的温度特性也会变差。优选的 $2.5 \leq x+w \leq 3.5$,能够控制杂相尽量小或者无杂相,使氮化物发光材料的晶体结构更纯,从而赋予发光材料更好的发光性能。

[0049] 当 $z < 10$ 或者 $z > 12$, $y < 5.5$ 或者 $y > 6.5$ 之后,由于元素配比差异引起晶体内部价键不平衡,导致结构的不稳定性,晶体结构发生畸变的概率增大,从而不容易获得理想的发光材料,当 $10 \leq z \leq 12$, $5.5 \leq y \leq 6.5$ 时,能够使所选元素所合成的发光材料与 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 有相同的晶体结构。

[0050] 本发明的上述氮化物发光材料中,Yb、Nd、Er作为激活剂离子,经过多次实验后发现激活剂浓度的限定范围为 $0 < w \leq 0.5$ 时具有最优效果。当w含量大于0.5时,一方面进入晶格后由于离子半径不匹配导致结构不稳定性增大甚至生成杂相,另一方面,太多的R离子会因离子间距太小产生浓度猝灭效应,发光亮度反而随着w的增加而下降,更优选 $0.01 < w \leq 0.3$,同时为了结构的稳定性考虑,优选 $(x+w):y:z=3:6:11$ 。

[0051] 选择上述种类及其用量的元素已经能够使得所形成的氮化物发光材料具有发光强度高、稳定性好的有益效果。为了获得更高的发光强度,在本发明一种优选的实施例中,R至少包括元素Cr或/和Ce,并且保证上述氮化物发光材料具有和 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 相同的晶体结构。Cr或/和Ce离子作为敏化剂,可以与激活剂离子发生能量传递,Cr或/和Ce离子能有效地吸收能量,将能量传递给激活剂离子起到敏化作用,从而使得激活剂发光强度更高,本发明的上述氮化物发光材料中因为Cr或/和Ce离子的敏化作用,激活离子红外发射强度增强,同时制得的发光装置也有更高的光效。

[0052] 本发明的上述氮化物发光材料,根据所选择的具体元素种类及用量配比的不同,其激光波长的峰值位置和发射波长的峰值波长也存在差异。

[0053] 本发明的氮化物发光材料的制备方法可采用本领域已知的方法进行制备,如高温固相法,在本发明一种优选的实施例中,按照上述合成氮化物发光材料的通式中所需的各

元素的原料及其比例混合均匀,各元素的原料优选各种金属及非金属元素的单质或化合物,其中化合物优选为氮化物;然后进行煅烧,煅烧环境优选具有氮气、氢气或CO气体保护的高压或常压炉体内进行,保证环境的低含氧量;煅烧之后,在最高温下保温20min-24h。若保温时间太短,反应不够充分,而时间太长,造成晶粒异常长大,更优选保温时间为6-15h;最后将炉内温度将至100℃以下取出,将粉体进行包括研磨、酸洗、过筛及烘干等后处理步骤。

[0054] 在本发明还提供了一种发光装置,该发光装置包括荧光体和激发光源,其中荧光体包括本发明所述的近红外发光材料。该发光装置包含半导体芯片、光转化部I和光转化部II,所述光转化部I至少含有氮化物发光材料I,氮化物发光材料I,在半导体芯片激发下,可以发射出峰值波长为580-650nm的发射光,光转化部II至少含有本发明所述的近红外发光材料。其中其半导体芯片发射峰值波长范围为350-500nm,更优选发射峰值波长范围为440-460nm。

[0055] 下面将结合具体的实施例进一步说明本发明的有益效果。

[0056] 实施例1

[0057] 本实施例所述氮化物发光材料,其包含的化合物结构式为 $\text{La}_{2.85}\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Cr}_{0.05}\text{Er}_{0.1}$ 。

[0058] 本实施例所述氮化物发光材料,按照成分为 $\text{La}_{2.85}\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Cr}_{0.05}\text{Er}_{0.1}$,按其化学计量配比,准确称取LaN(99.9%), Si_3N_4 (99.9%), CrO_2 (99.99%), ErO_2 (99.99%)原料。将上述原料共100g置于研钵中在手套箱(氧含量<1ppm,水含量<1ppm=混合均匀,研钵是玛瑙材质或氧化铝陶瓷材质。将混合完毕的粉料装入坩埚中,轻轻压实,然后从手套箱中取出放置于高温气氛炉中,高温气氛炉经抽真空、充入氮气后开始升温,升温速率为10℃/min,氮气压力为3MPa。升温至1900℃后保温20小时,保温结束后关闭电源,随炉冷却。取出烧成的样品,经粉碎、研磨、除杂后、洗涤、过筛、烘干得到最终样品。

[0059] 对本实施例制得发光材料测定荧光光谱,其XRD图谱见图1,可见该发光材料与 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 具有相同的晶体结构。

[0060] 对本实施例制得发光材料测定红外发射光谱见图2所示,可见,该发光材料被波长为460nm的辐射光有效激发,能够发射1500-1575nm的短波红外光。

[0061] 实施例2

[0062] 本实施例所述氮化物发光材料,其包含的化合物结构式为 $\text{La}_{2.8}\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Cr}_{0.05}\text{Ce}_{0.05}\text{Er}_{0.1}$ 。

[0063] 本实施例所述氮化物发光材料,按照成分为 $\text{La}_{2.8}\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Cr}_{0.05}\text{Ce}_{0.05}\text{Er}_{0.1}$,按其化学计量配比,准确称取LaN(99.9%), Si_3N_4 (99.9%), CrO_2 (99.99%), ErO_2 (99.99%)原料。将上述原料共100g置于研钵中在手套箱(氧含量<1ppm,水含量<1ppm=混合均匀,研钵是玛瑙材质或氧化铝陶瓷材质。将混合完毕的粉料装入坩埚中,轻轻压实,然后从手套箱中取出放置于高温气氛炉中,高温气氛炉经抽真空、充入氮气后开始升温,升温速率为10℃/min,氮气压力为3MPa。升温至1900℃后保温20小时,保温结束后关闭电源,随炉冷却。取出烧成的样品,经粉碎、研磨、除杂后、洗涤、过筛、烘干得到最终样品。

[0064] 对本实施例制得发光材料测定红外发射光谱见图2所示,可见,该发光材料被波长为460nm的辐射光有效激发,能够发射1500-1575nm的短波红外光。

[0065] 对比例1

[0066] 本对比例所述近红外发光材料其成分为 $\text{La}_{2.9}\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Er}_{0.1}$,按其化学计量配比,准确称取 LaN (99.9%), Si_3N_4 (99.9%), ErO_2 (99.99%) 原料。将上述原料共100g置于研钵中在手套箱(氧含量<1ppm,水含量<1ppm)混合均匀,研钵是玛瑙材质或氧化铝陶瓷材质。将混合完毕的粉料装入坩埚中,轻轻压实,然后从手套箱中取出放置于高温气氛炉中,高温气氛炉经抽真空、充入氮气后开始升温,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,氮气压力为3MPa。升温至 1900°C 后保温20小时,保温结束后关闭电源,随炉冷却。取出烧成的样品,经粉碎、研磨、除杂后、洗涤、过筛、烘干得到最终样品。然后测样品的荧光光谱,其红外发射光谱见图2所示。

[0067] 由图2中实施例1、实施例2和对比例1制得的谱图及进行发光强度对比可知,随着Cr元素的加入以及随着Cr和Ce元素的加入,该发光材料的近红外光发射强度增加。

[0068] 实施例3

[0069] 本实施例所述氮化物发光材料,其成分为 $\text{La}_{2.85}\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Cr}_{0.05}\text{Nd}_{0.1}$,按其化学计量配比,准确称取 LaN (99.9%), Si_3N_4 (99.9%), CrO_2 (99.99%), Nd_2O_3 (99.99%) 原料。将上述原料共100g置于研钵中在手套箱(氧含量<1ppm,水含量<1ppm)混合均匀,研钵是玛瑙材质或氧化铝陶瓷材质。将混合完毕的粉料装入坩埚中,轻轻压实,然后从手套箱中取出放置于高温气氛炉中,高温气氛炉经抽真空、充入氮气后开始升温,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,氮气压力为3MPa;升温至 1900°C 后保温20小时,保温结束后关闭电源,随炉冷却。取出烧成的样品,经粉碎、研磨、除杂后、洗涤、过筛、烘干得到最终样品。然后测定该样品的荧光光谱,其红外发射光谱见图3所示,可见,该发光材料被波长为460nm的辐射光有效激发,能够发射1050-1150nm的短波红外光。

[0070] 对比例2

[0071] 本对比例所述近红外发光材料,其成分为 $\text{La}_{2.9}\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Nd}_{0.1}$,按其化学计量配比,准确称取 LaN (99.9%), Si_3N_4 (99.9%), Nd_2O_3 (99.99%) 原料。将上述原料共100g置于研钵中在手套箱(氧含量<1ppm,水含量<1ppm)混合均匀,研钵是玛瑙材质或氧化铝陶瓷材质。将混合完毕的粉料装入坩埚中,轻轻压实,然后从手套箱中取出放置于高温气氛炉中,高温气氛炉经抽真空、充入氮气后开始升温,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,氮气压力为3MPa。升温至 1900°C 后保温20小时,保温结束后关闭电源,随炉冷却。取出烧成的样品,经粉碎、研磨、除杂后、洗涤、过筛、烘干得到最终样品,然后测样品的荧光光谱,其红外发射光谱见图3。

[0072] 由图3中实施例3和对比例2制得的谱图及进行发光强度对比可知,通过对比上述实施例3中技术效果可见,随着Cr元素的加入,该发光材料的近红外光发射强度增加;并且,本发明所述氮化物发光材料中,随着Cr元素的加入,所有实施例中的发光材料的发射强度均有不同程度的增加。

[0073] 实施例4

[0074] 本实施例所述氮化物发光材料,其成分为 $\text{La}_{2.85}\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Cr}_{0.05}\text{Yb}_{0.1}$,按其化学计量配比,准确称取 LaN (99.9%), Si_3N_4 (99.9%), CrO_2 (99.99%), Yb_2O_3 (99.99%) 原料。将上述原料共100g置于研钵中在手套箱(氧含量<1ppm,水含量<1ppm)混合均匀,研钵是玛瑙材质或氧化铝陶瓷材质。将混合完毕的粉料装入坩埚中,轻轻压实,然后从手套箱中取出放置于高温气氛炉中,高温气氛炉经抽真空、充入氮气后开始升温,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,氮气压力为3MPa,升温至 1900°C 后保温20小时,保温结束后关闭电源,随炉冷却。取出烧成的样品,经粉碎、研磨、除杂后、洗涤、过筛、烘干得到最终样品,然后测样品的荧光光谱。红外发

射光谱见图4和图5,可见,该发光材料被波长为460nm的辐射光有效激发,能够发射950-1050nm的短波红外光。而由图5谱图可知,其发射光谱在900-1100nm范围的最高峰值强度为A,发射光谱在700-750nm范围内的最高峰值强度为B,A/(A+B)约为0.97。

[0075] 对比例3

[0076] 本对比例所述近红外发光材料,其成分为 $\text{La}_{2.9}\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Yb}_{0.1}$,按其化学计量配比,准确称取 LaN (99.9%), Si_3N_4 (99.9%), Yb_2O_3 (99.99%) 原料。将上述原料共100g置于研钵中在手套箱(氧含量<1ppm,水含量<1ppm)混合均匀,研钵是玛瑙材质或氧化铝陶瓷材质。将混合完毕的粉料装入坩埚中,轻轻压实,然后从手套箱中取出放置于高温气氛炉中,高温气氛炉经抽真空、充入氮气后开始升温,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,氮气压力为3MPa。升温至 1900°C 后保温20小时,保温结束后关闭电源,随炉冷却。取出烧成的样品,经粉碎、研磨、除杂后、洗涤、过筛、烘干得到最终样品,然后测样品的荧光光谱,其红外发射光谱见图4。

[0077] 由图4中实施例4和对比例3制得的谱图及进行发光强度对比对比可知,通过对比上述实施例4实现了如下技术效果:随着Cr元素的加入,该发光材料的近红外光发射强度上升。

[0078] 本发明所述材料中,所有以Er为主发光中心的发光材料红外发射光谱图如图2所示;所有以Nd为主发光中心的发光材料红外发射光谱图如图3所示;所有以Yb为主发光中心的发光材料红外发射光谱图如图4所示。可见,随着Cr元素的加入,该发光材料的近红外光发射强度上升。

[0079] 实施例5-21

[0080] 实施例5-39所述近红外荧光粉的制备方法与实施例1-3相似,其区别仅在于,根据目标化合物化学式,选择适当计量的化合物进行混合、研磨、焙烧,得到所需的发光材料,实施例5-39制得发光材料的无机化合物的化学式如表1所示,并测定实施例1-39和对比例1-3中发光材料的相对发光强度如表1所示。

[0081] 表1 实施例1-39中发光材料的相对发光强度

[0082]

名称	化学组成	相对发光强度%
实施例 1	$\text{La}_{2.85}\text{Si}_6\text{N}_{11}\text{Cr}_{0.05}\text{Er}_{0.1}$	125
实施例 2	$\text{La}_{2.85}\text{Si}_6\text{N}_{11}\text{Cr}_{0.05}\text{Ce}_{0.05}\text{Er}_{0.1}$	138
实施例 3	$\text{La}_{2.85}\text{Si}_6\text{N}_{11}\text{Cr}_{0.05}\text{Nd}_{0.1}$	128
实施例 4	$\text{La}_{2.85}\text{Si}_6\text{N}_{11}\text{Cr}_{0.05}\text{Yb}_{0.1}$	138
实施例 5	$\text{La}_{2.5}\text{Si}_6\text{N}_{11}\text{Cr}_{0.5}$	109
实施例 6	$\text{La}_{2.6}\text{Si}_{5.5}\text{N}_{10.43}\text{Cr}_{0.4}\text{Yb}_{0.1}$	125
实施例 7	$\text{La}_3\text{Si}_{6.375}\text{N}_{12}\text{Cr}_{0.2}\text{Nd}_{0.3}$	117
实施例 8	$\text{La}_{2.4}\text{Si}_6\text{N}_{10.5}\text{Cr}_{0.05}\text{Er}_{0.05}$	115
实施例 9	$\text{LaScSi}_{6.5}\text{N}_{11.167}\text{Cr}_{0.5}$	107
实施例 10	$\text{Lu}_{0.57}\text{Y}_2\text{Si}_{5.5}\text{N}_{10}\text{Cr}_{0.1}$	107
实施例 11	$\text{Gd}_{2.6}\text{Si}_{6.075}\text{N}_{11}\text{Cr}_{0.3}$	106
实施例 12	$\text{Y}_{3.19}\text{Si}_6\text{N}_{11.2}\text{Cr}_{0.01}$	106
实施例 13	$\text{Lu}_{2.7}\text{Si}_6\text{N}_{11}\text{Cr}_{0.2}\text{Yb}_{0.1}$	113
实施例 14	$\text{Sc}_{2.85}\text{Si}_{5.963}\text{N}_{11}\text{Cr}_{0.1}\text{Nd}_{0.1}$	112
实施例 15	$\text{La}_2\text{Lu}_{0.95}\text{Si}_{5.8}\text{N}_{11.18}\text{Cr}_{0.2}\text{Er}_{0.3}$	112

[0083]

实施例 16	$\text{La}_{2.5}\text{Gd}_{0.15}\text{Si}_{6.187}\text{N}_{11}\text{Cr}_{0.05}\text{Yb}_{0.05}$	115
实施例 17	$\text{La}_{0.15}\text{Y}_{2.8}\text{Si}_6\text{N}_{11}\text{Cr}_{0.02}\text{Nd}_{0.03}$	113
实施例 18	$\text{Sc}_3\text{Lu}_{0.05}\text{Si}_{5.753}\text{N}_{11}\text{Cr}_{0.12}\text{Er}_{0.16}$	111
实施例 19	$\text{Sc}_{0.05}\text{Gd}_3\text{Si}_{6.113}\text{N}_{11.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Yb}_{0.1}$	116
实施例 20	$\text{Sc}_{2.85}\text{Y}_{0.1}\text{Si}_{5.888}\text{N}_{11}\text{Cr}_{0.1}\text{Nd}_{0.1}$	114
实施例 21	$\text{Lu}_{2.65}\text{Gd}_{0.1}\text{Si}_{5.513}\text{N}_{10.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Er}_{0.2}$	112
实施例 22	$\text{Gd}_{2.85}\text{Y}_{0.15}\text{Si}_{6.075}\text{N}_{11.5}\text{Cr}_{0.3}\text{Yb}_{0.1}$	115
实施例 23	$\text{La}_{2.8}\text{Si}_6\text{N}_{11}\text{Cr}_{0.05}\text{Ce}_{0.05}\text{Nd}_{0.1}$	138
实施例 24	$\text{La}_{2.8}\text{Si}_6\text{N}_{11}\text{Cr}_{0.05}\text{Ce}_{0.05}\text{Yb}_{0.1}$	142
实施例 25	$\text{La}_{2.8}\text{Si}_6\text{N}_{11}\text{Cr}_{0.1}\text{Ce}_{0.1}$	112
实施例 26	$\text{La}_{1.3}\text{ScSi}_{6.5}\text{N}_{11.167}\text{Cr}_{0.1}\text{Ce}_{0.1}$	109
实施例 27	$\text{Lu}_{0.57}\text{Y}_{1.9}\text{Si}_{5.5}\text{N}_{10}\text{Cr}_{0.1}\text{Ce}_{0.1}$	109
实施例 28	$\text{Gd}_{2.6}\text{Si}_{6.075}\text{N}_{11}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}$	107
实施例 29	$\text{Y}_{3.09}\text{Si}_6\text{N}_{11.2}\text{Cr}_{0.01}\text{Ce}_{0.1}$	108
实施例 30	$\text{Lu}_{2.7}\text{Si}_6\text{N}_{11}\text{Cr}_{0.1}\text{Ce}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}$	120
实施例 31	$\text{Sc}_{2.75}\text{Si}_{5.963}\text{N}_{11}\text{Cr}_{0.1}\text{Ce}_{0.1}\text{Nd}_{0.1}$	119
实施例 32	$\text{La}_2\text{Lu}_{0.95}\text{Si}_{5.8}\text{N}_{11.18}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{Er}_{0.2}$	119
实施例 33	$\text{La}_{2.5}\text{Gd}_{0.05}\text{Si}_{6.187}\text{N}_{11}\text{Cr}_{0.05}\text{Ce}_{0.1}\text{Yb}_{0.05}$	118
实施例 34	$\text{La}_{0.15}\text{Y}_{2.7}\text{Si}_6\text{N}_{11}\text{Cr}_{0.02}\text{Ce}_{0.1}\text{Nd}_{0.03}$	118
实施例 35	$\text{Sc}_{2.9}\text{Lu}_{0.05}\text{Si}_{5.753}\text{N}_{11}\text{Cr}_{0.12}\text{Ce}_{0.1}\text{Er}_{0.16}$	116
实施例 36	$\text{Sc}_{0.05}\text{Gd}_{2.9}\text{Si}_{6.113}\text{N}_{11.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}$	123
实施例 37	$\text{Sc}_{2.75}\text{Y}_{0.1}\text{Si}_{5.888}\text{N}_{11}\text{Cr}_{0.1}\text{Ce}_{0.1}\text{Nd}_{0.1}$	125
实施例 38	$\text{Lu}_{2.65}\text{Gd}_{0.1}\text{Si}_{5.513}\text{N}_{10.5}\text{Cr}_{0.1}\text{Ce}_{0.1}\text{Er}_{0.2}$	124
实施例 39	$\text{Gd}_{2.85}\text{Y}_{0.15}\text{Si}_{6.075}\text{N}_{11.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}$	126
对比例 1	$\text{La}_{2.9}\text{Si}_6\text{N}_{11}\text{Er}_{0.1}$	100
对比例 2	$\text{La}_{2.9}\text{Si}_6\text{N}_{11}\text{Nd}_{0.1}$	103
对比例 3	$\text{La}_{2.9}\text{Si}_6\text{N}_{11}\text{Yb}_{0.1}$	105

[0084] 可见,本发明所述近红外发光材料的激发波长在300-650nm,近红外光区的发射主峰为900-1100nm的宽带发射,该发光材料的激发波长比较宽泛,能很好的吸收紫外可见光,相对于近红外有机发光材料和其他体系无机发光材料有更强的近红外发光,且 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 结构非常稳定,具有很好的耐热性、耐水性以及光稳定性,

[0085] 实施例40-42

[0086] 下述实施例40-42为以本发明的近红外荧光粉为近红外发光材料制得的发光装

置,即以现有技术中已知的发光装置结构为例,其结构如图6所示,所述发光装置包括基座5,并设有热沉4和引脚3,所述发光装置的光源为半导体芯片2,其光学材料部分包括光转化部I1和光转化部II6,其外层设有塑料透镜7。所述光转化部I吸收所述半导体芯片2发出的一次光并转换为更高波长的二次光,所述光转化部II6吸收所述半导体芯片2的一次光和所述光转化部I1发出的二次光,并将之转换为更高波长的三次光。

[0087] 下述实施例40-42中所述发光装置选择性的仅设置所述光转化部II6,或者同时设有所述光转化部I1和光转化部II6。其中,所述光转化部I至少包含峰值波长为580-660nm发射光的发光材料,所述光转化部II6则至少包含本发明所述的近红外荧光粉。

[0088] 下述实施例40-42中发光装置的发光效率以含有上述对比例3中荧光材料作为发光材料的发光装置为对照装置1。所述对照发光装置1以峰值波长为460nm的半导体芯片为光源,只含有光转化部II,光转化部II含有对比例1的近红外荧光粉,该荧光粉吸收光源的蓝光发射峰值波长为950-1050nm近红外光,设定其发光光效为100,测定上述各发光装置的相对发光光效见下表2所示。

[0089] 表2 本发明发光装置的结构信息和相对发光光效

[0090]

编号	芯片峰值 波长 nm	光转化部 I		光转化部 II 材料	相对光 效%
		材料	峰值波长 nm		
实施例 40	460			实施例 3	132
实施例 41	460	$\text{Sr}_{1.97}\text{Si}_5\text{N}_8:0.03\text{Eu}$	600	实施例 5	141
实施例 42	460	$\text{Ca}_{0.49}\text{Sr}_{0.49}\text{AlSiN}_3:0.02\text{Eu}$	650	实施例 3	154
对照例 1	460			对比例 3	100

[0091] 根据上表数据可知,采用本发明所述近红外荧光粉材料制得的发光装置,其发光效率更高。

[0092] 显然,上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例,而并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之内。

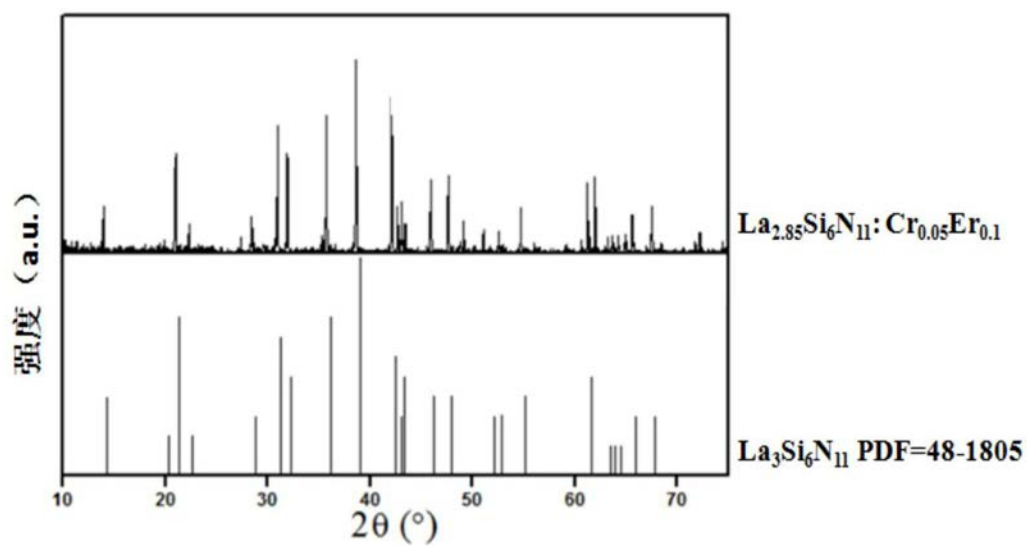


图1

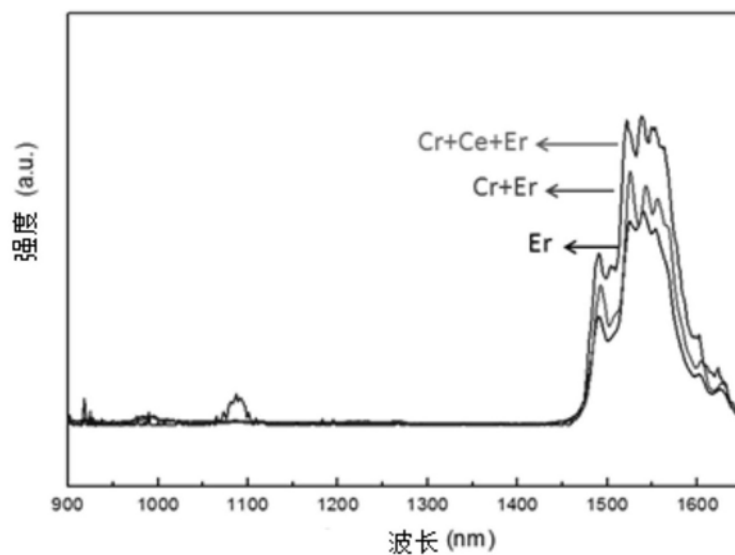


图2

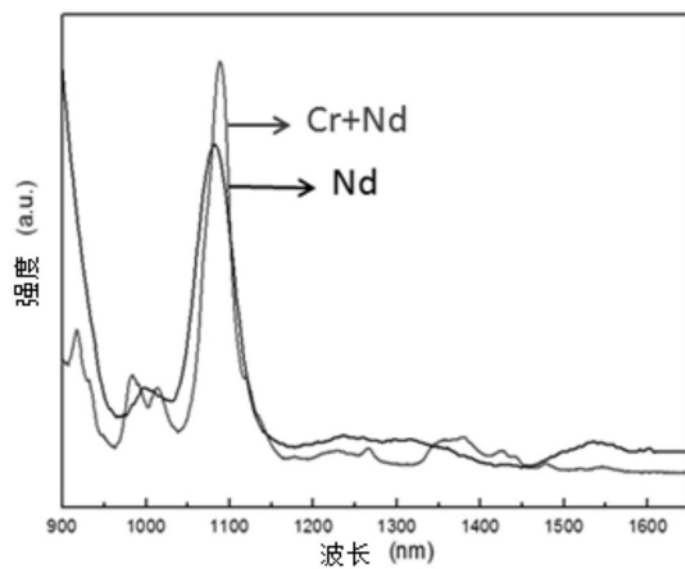


图3

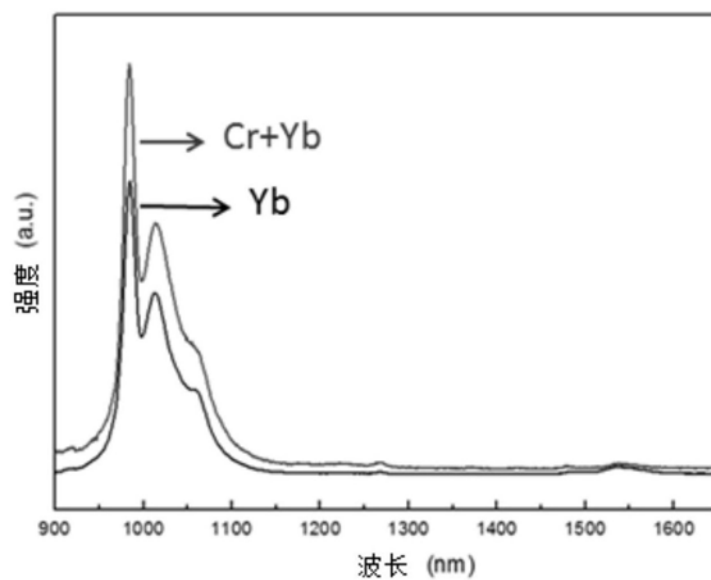


图4

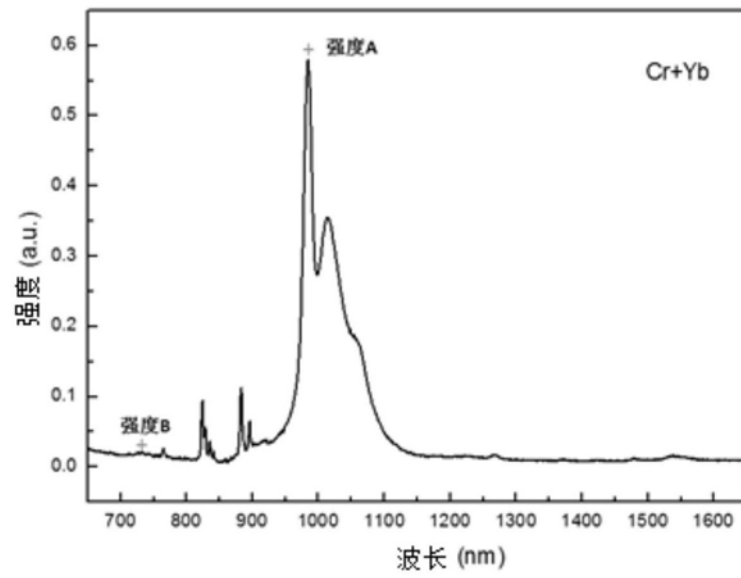


图5

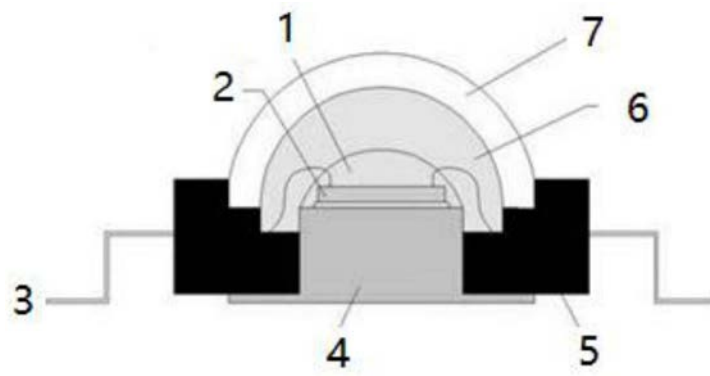


图6

专利名称(译)	一种氮化物发光材料及包含其的发光装置		
公开(公告)号	CN109135747A	公开(公告)日	2019-01-04
申请号	CN201811150931.4	申请日	2018-09-29
[标]申请(专利权)人(译)	有研稀土新材料股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	有研稀土新材料股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	有研稀土新材料股份有限公司		
[标]发明人	刘荣辉 刘元红 张霞 高慰 马小乐 徐会兵		
发明人	刘荣辉 刘元红 张霞 高慰 马小乐 徐会兵		
IPC分类号	C09K11/79 H01L33/50		
CPC分类号	C09K11/0883 C09K11/7766 C09K11/7774 C09K11/7776 H01L33/502 C09K11/7706 C09K11/7708 C09K11/7734		
优先权	201810147245.5 2018-02-12 CN		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明属于发光材料技术领域，具体而言，涉及一种氮化物发光材料及包含该发光材料的发光装置。本发明所述氮化物发光材料，包含结构式为 $R_wQ_xSi_yN_z$ 的无机化合物，所述发光材料的激发波长在300-650nm，近红外光区的发射主峰为900-1100nm的宽带发射，该发光材料的激发波长比较宽泛，能很好的吸收紫外可见光，相对于近红外有机发光材料和其他体系无机发光材料有更强的近红外发光，是一种理想的近红外装置应用材料。

