

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **12457**

(13) **С1**

(46) **2009.10.30**

(51) МПК (2006)

С 09К 11/77

H 05В 33/00

(54)

ЛЮМИНОФОР ДЛЯ СВЕТОВЫХ ИСТОЧНИКОВ

(21) Номер заявки: а 20081062

(22) 2008.08.11

(71) Заявители: Государственное научное учреждение "Институт физики имени Б.И.Степанова Национальной академии наук Беларуси"; Учреждение Белорусского государственного университета "Научно-исследовательский институт физико-химических проблем" (ВУ)

(72) Авторы: Малашкевич Георгий Ефимович; Шевченко Гвидона Петровна; Коржик Михаил Васильевич (ВУ)

(73) Патентообладатели: Государственное научное учреждение "Институт физики имени Б.И.Степанова Национальной академии наук Беларуси"; Учреждение Белорусского государственного университета "Научно-исследовательский институт физико-химических проблем" (ВУ)

(56) US 7063807 В2, 2006.

EP 1116419 А1, 2001.

EP 1095998 А2, 2001.

WO 2007/018345 А1.

RU 2236432 С2, 2004.

JP 2007-169428 А.

(57)

Люминофор для световых источников, содержащий алюминий, иттрий, церий, лютеций и кислород, **отличающийся** тем, что содержит эти элементы в следующем соотношении: $(Y_{1-x}Ce_x)Al_5O_{12}$ и 5-60 мас. % сверх 100 % $(Lu_{1-y}Ce_y)_2O_3$, где x составляет 0,005-0,100, а y - 0,01-0,10.

Изобретение относится к фотолюминофорам, служащим для преобразования излучения синих светодиодов в желто-красную область спектра с целью получения результирующего белого света. В частности, к легированному церием люминофору на основе иттрий-алюминиевого граната, используемому в двухкомпонентных светодиодных источниках освещения.

Известен приготовленный золь-гель методом люминофор состава $(Lu_{1-x}Ce_x)_3Al_5O_{12}$, где $x = 0,003-0,015$ (Н.-Л.Ли, Х.-J.Ли, Л.-Р.Хуанг. "Luminescent properties of LuAG : Ce phosphors with different Ce contents prepared by a sol-gel combustion method". Optical Materials (2007), vol. 29, p. 1138-1142). Недостатками известного люминофора являются относительно коротковолновое положение полосы люминесценции (длина волны, соответствующая ее максимуму, $\lambda_{max} \approx 505$ нм) и небольшая полуширина этой полосы ($\Delta\lambda \approx 80$ нм, $\Delta\nu \approx 2900$ см⁻¹). Эти недостатки не позволяют получить от двухкомпонентного источника освещения, состоящего из синего светодиода ($\lambda \approx 450$ нм) и известного люминофора, результирующий "теплый" белый свет.

Известен желтый люминофор состава $(Gd_{1-x}Tb_x)_3(Ga_{1-y}Q_y)_2Al_3O_z : aCe^{3+}, bV^{3+}$, где Q - один или более элементов, выбранных из группы, состоящей из Si, Al и Sc; $0 \leq x \leq 0,1$; $0 < y < 0,5$; $z = 12$, когда $y = 0$ либо Q - один или более элементов, выбранных из группы Si, Al и Sc, или $12 + y$, когда $Q = Si$; $a = 1-10$ мол. % (Gd, Tb) и $b = 0,5-4$ моля на 1 моль состава

BY 12457 C1 2009.10.30

ва среды-хозяина ("Yellow Phosphor and White Light Emitting Device Comprising it". WO 2007/018345 A1, 15.02.2007, МПК: C09K 11/80). Основными недостатками известного люминофора являются относительно коротковолновое положение полосы люминесценции ($\lambda_{\max} \approx 540$ нм) и, соответственно, невысокая доля квантов, излучаемых в желто-красной области спектра, что не позволяет получить от двухкомпонентного источника освещения результирующий "теплый" белый свет.

Известен желтый люминофор состава $\text{Ca}_{1-x}\text{AlSi}_4\text{N}_7 : \text{Eu}_x$, где $0,001 < x \leq 0,15$ ("Yellow Light-Emitting Phosphor, White Light-Emitting Device Using the Same and Lighting Unit Using the Same", JP 2007169428, 05.07.2007, МПК: C09K 11/64; C09K 11/08; H01L 33/00: C09K 11/64; C09K 11/08; H01L 33/00). Основным недостатком известного люминофора является невысокая полуширина полосы люминесценции: $\Delta\lambda \approx 80$ нм, $\Delta\nu \approx 2450$ cm^{-1} , что не позволяет получить от двухкомпонентного источника освещения результирующий белый свет с высоким коэффициентом цветопередачи.

Наиболее близким к заявляемому люминофору по технической сущности является люминофор для световых источников состава $(\text{Tb}_{1-x-y}\text{RE}_x\text{Ce}_y)_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}$, где RE = Y, Gd, La и/или Lu; $0 \leq x \leq 0,5-y$; $0 < y < 0,1$ ("Phosphor for Light Sources and Associated Light Source". US Patent 7063807 B2, 20.06.2006. МПК: H05B 33/14, 33/00). Недостатками прототипа являются относительно коротковолновое положение максимума полосы его люминесценции ($\lambda_{\max} \approx 550-575$ нм), невысокое значение полуширины этой полосы ($\lambda \approx 117-129$ нм) и высокие температура и длительность синтеза ($T = 1450-1550$ °C и $t = 6$ часов). Эти недостатки ограничивают возможности получения от двухкомпонентного источника освещения результирующий "теплый" белый свет с высоким индексом цветопередачи, являются причиной высокой энергозатратности синтеза и не позволяют получать высокодисперсный люминофор.

Задачей предлагаемого изобретения является создание высокодисперсного люминофора с положением максимума полосы люминесценции при $\lambda \approx 590$ нм и снижение температуры и длительности его синтеза. Использование такого люминофора в двухкомпонентном источнике освещения с синим светодиодом позволит получить результирующий "теплый" белый свет с высоким индексом цветопередачи, повысить равномерность светорассеяния и снизить энергозатратность синтеза.

Для решения поставленной задачи люминофор для световых источников, содержащий алюминий, иттрий, церий, лутеций и кислород, содержит их при следующем соотношении: $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и 5-60 мас. % сверх 100 % $(\text{Lu}_{1-y}\text{Ce}_y)_2\text{O}_3$, где x составляет 0,005-0,1, а y - 0,01-0,1.

Предлагаемый люминофор получали следующим образом.

Водные 0,1 М растворы азотнокислых солей иттрия и алюминия смешивали в соответствии со стехиометрией, добавляли навеску $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ в необходимом соотношении к замещаемому иону Y^{3+} и медленно осаждали аммиаком при постоянном перемешивании до pH = 7,5-8. Полученный осадок промывали дистиллированной водой до pH 7,0 и к нему добавляли в виде водной суспензии высокодисперсный Lu_2O_3 , активированный ионами Ce^{3+} . Полученную смесь перемешивали, отделяли осадок центрифугированием, высушивали и термообработывали первоначально на воздухе при $T \approx 900$ °C в течение 2,5 часов, а затем в восстановительных условиях при $T \approx 1000$ °C в течение 1 часа.

Использование коллоидно-химического способа получения предлагаемого люминофора обеспечивает высокую однородность и малые размеры формирующихся частиц (подавляющая доля этих частиц имеет размер примерно 80 нм), что позволяет значительно снизить температуру и длительность термообработки по сравнению с прототипом.

Уменьшение в предлагаемом люминофоре концентрации $(\text{Lu}_{1-y}\text{Ce}_y)_2\text{O}_3$ ниже заявляемой не обеспечивает существенного увеличения в спектре люминесценции доли "красных" квантов по сравнению с $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, а увеличение этой концентрации сверх заявляемой ведет к значительному снижению квантового выхода люминесценции. Умень-

BY 12457 C1 2009.10.30

шение концентрации Ce ниже заявляемой нецелесообразно из-за низкой интенсивности люминесценции, а ее увеличение выше заявляемой - из-за ослабления люминесценции в результате концентрационного тушения.

Составы предлагаемого люминофора, полуширина полосы люминесценции ($\Delta\lambda$) и длина волны (λ_{\max}), соответствующая максимуму этой полосы, сведены в таблицу.

№ образца	Состав	$\Delta\lambda_{\text{эф}}$, нм	λ_{\max} , нм
1	$(Y_{0,95}Ce_{0,05})_3Al_5O_{12} + (5 \text{ мас. \% сверх } 100 \%) (Lu_{0,95}Ce_{0,05})_2O_3$	135	583
2	$(Y_{0,95}Ce_{0,05})_3Al_5O_{12} + (10 \text{ мас. \% сверх } 100 \%) (Lu_{0,95}Ce_{0,05})_2O_3$	140	590
3	$(Y_{0,95}Ce_{0,05})_3Al_5O_{12} + (50 \text{ мас. \% сверх } 100 \%) (Lu_{0,95}Ce_{0,05})_2O_3$	140	590
4	$(Y_{0,995}Ce_{0,005})_3Al_5O_{12} + (50 \text{ мас. \% сверх } 100 \%) (Lu_{0,99}Ce_{0,01})_2O_3$	140	590
5	$(Y_{0,9}Ce_{0,1})_3Al_5O_{12} + (60 \text{ мас. \% сверх } 100 \%) (Lu_{0,9}Ce_{0,1})_2O_3$	143	593
6	Прототип	117-129	550-575

На фигуре изображены нормированные к максимальной интенсивности "квантовые" спектры люминесценции (кривая 1) и ее возбуждения (кривая 2) образца 3.

Видно, что предлагаемый люминофор по сравнению с прототипом имеет более широкую полосу люминесценции и более длинноволновое положение ее максимума. Кроме того, размер его зерен составляет примерно 80 нм, а синтез осуществляется при значительно более низких температурах термообработки и с меньшей продолжительностью последней.

Эти преимущества предлагаемого люминофора при использовании его в двухкомпонентном источнике освещения с синим светодиодом позволят получить результирующий "теплый" белый свет с более высоким индексом цветопередачи и повысить равномерность светорассеяния. Малый размер зерен люминофора позволяет снизить энергозатратность синтеза, а при прессовании получать более плотные слои. Кроме того, использование предлагаемого люминофора в тонкослойных экранных покрытиях позволит существенно увеличить их разрешающую способность.

