

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103059860 A

(43) 申请公布日 2013. 04. 24

(21) 申请号 201210345341. 3

(22) 申请日 2012. 09. 17

(71) 申请人 温州大学

地址 325035 浙江省温州市茶山高教园区

(72) 发明人 向卫东 张志敏 陈兆平 钟家松

赵寅生 刘炳峰 梁晓娟 赵斌宇

(74) 专利代理机构 杭州天正专利事务所有限公

司 33201

代理人 黄美娟 俞慧

(51) Int. Cl.

C09K 11/80 (2006. 01)

C30B 29/28 (2006. 01)

H01L 33/50 (2010. 01)

权利要求书1页 说明书4页 附图5页

(54) 发明名称

一种锰掺杂钇铝石榴石单晶材料及其应用

(57) 摘要

本发明公开了一种锰掺杂钇铝石榴石单晶材料及其应用,所述锰掺杂钇铝石榴石单晶材料的化学组成表示式为 $Y_{3-y}Al_{5-x}O_{12}:Mn_x, Ce_y$,其中 x 的取值范围为 $0.01 \leq x \leq 0.12$, y 的取值范围为 $0 \leq y \leq 0.1$;所述锰掺杂钇铝石榴石单晶材料通过熔体直拉法制备。本发明的单晶材料具有色温低、波谱宽、发光强度大等特点,可提高白光LED器件的综合光电性能。

1. 一种锰掺杂钇铝石榴石单晶材料,其特征在于所述锰掺杂钇铝石榴石单晶材料的化学组成表示式为: $Y_{3-y}Al_{5-x}O_{12}:Mn_x, Ce_y$,其中 x 的取值范围为 $0.01 \leq x \leq 0.12$, y 的取值范围为 $0 \leq y \leq 0.1$;所述锰掺杂钇铝石榴石单晶材料通过熔体直拉法制备,制备方法包括如下步骤:

①将原料 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 CeO_2 、 MnO_2 或 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 MnO_2 按化学组成准确称量,混合均匀后压块,于 $1100-1300^{\circ}C$ 预烧 $12-24h$;其中确保原料 Y_2O_3 、 Al_2O_3 的纯度 $\geq 99.99\%$, CeO_2 、 MnO_2 的纯度 $\geq 99.9\%$;

②将预烧后的产物和籽晶转移至晶体炉中,密封后抽真空至 $10^{-2}-10^{-4}Pa$,当炉温到达 $1000-1300^{\circ}C$ 时通入惰性保护气体,继续升温至设定温度,所述设定温度在 $1700-2000^{\circ}C$ 的范围内;晶体炉的炉温达到设定温度后,保温 $1-3$ 小时,通过调节炉膛温度使原料熔化,烤籽晶,经过接种、放肩、等径、收尾等过程提拉生长锰掺杂钇铝石榴石单晶;

③晶体生长结束以后,以 $20-80^{\circ}C/h$ 的速度缓慢降温,降至室温后取出晶体,得到锰掺杂钇铝石榴石单晶材料。

2. 如权利要求 1 所述的锰掺杂钇铝石榴石单晶材料,其特征在于: x 的取值范围为 $0.01 \leq x \leq 0.08$, y 的取值范围为 $0 \leq y \leq 0.06$ 。

3. 按权利要求 1 或 2 所述的锰掺杂钇铝石榴石单晶材料,其特征在于晶体生长方向为 $\langle 111 \rangle$ 方向。

4. 按权利要求 1 或 2 所述的锰掺杂钇铝石榴石单晶材料,其特征在于所述惰性保护气体为纯度大于 99% 的 Ar 或 N_2 。

5. 按权利要求 1 或 2 所述的锰掺杂钇铝石榴石单晶材料,其特征在于优选的设定温度在 $1800-1900^{\circ}C$ 的范围内。

6. 按权利要求 1 所述的锰掺杂钇铝石榴石单晶材料作为荧光材料与蓝光芯片匹配制备白光 LED 器件的应用。

一种锰掺杂钇铝石榴石单晶材料及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及过渡元素掺杂新型单晶材料及其应用,特别涉及一种锰掺杂钇铝石榴石单晶材料及其应用。

背景技术

[0002] LED 荧光材料是当今研究的一项热门和前沿课题,现阶段商品化白光 LED 产品以芯片与荧光粉组合为发展主流,但在提高发光效率、改进显色性能、延长使用寿命和大功率使用等方面遭遇瓶颈。伴随着人们日益增长的照明需求,制备高效率、高显色指数、低色温、大功率的白光 LED 用荧光材料将具有非常重要的意义。

[0003] 1997 年 T.Ludziejewski 等人研究了不同铈掺杂浓度的 Ce:YAG 晶体而得出闪烁晶体中铈离子的最佳掺杂浓度 (“Investigation of some scintillation properties of YAG:Ce crystals”发表在 Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A398(1997)287-294); 专利 CN101894900A 公开利用 YAG 单晶作为白光 LED 的基质材料。目前,已有研究表明可以在掺杂 Ce 离子的基础上共掺其它稀土离子,提高 YAG 荧光材料的光效和光谱发射范围。专利 CN102168307A 叙述了从高温熔体中生长 Pr, Tb, Sm, Dy 和 Ce 离子掺杂钇铝石榴石晶体的方法; 专利 CN101899710A 公开了稀土铈和镱离子共掺杂钇铝石榴石激光晶体的制备方法。对于红光发射,常用的有 Pr、Eu、Sm 等稀土离子,它们的发光由 4f-4f 跃迁引起,特点是发光峰的位置不受基质影响,但也存在特征发光峰较窄,半高宽小,发光峰波长较短的缺点,对光谱中红色成分的增加效果不够理想。

[0004] 过渡元素锰是一种具有丰富价态的化学元素,不同价态的 Mn 离子 (2+, 3+, 4+) 具有不同的发光特性, Mn 离子在某些基质中,可以产生位于红光区域的宽带发射, Mn 离子作为发光中心被应用于荧光粉已有报道。专利 CN102337134A 涉及了一种白光 LED 用锰铈共掺钇铝石榴石荧光粉的制备方法。通过 Mn 离子的掺入可以使 YAG:Ce 荧光粉的发光峰红移,半高峰宽扩大,改善了白光 LED 中荧光粉的显色性能。然而,荧光粉在稳定性、老化性、均匀性等方面仍存在一定的缺陷,限制了其在白光 LED 尤其是大功率 LED 的应用与发展。2012 年 W xiang 等人用提拉法生长了锰铈共掺钇铝石榴石晶体并进行了退火实验,所制备晶体中 Mn 离子为 +4 价,主发光峰位置在 530nm,退火后虽光效有所提升,但未能显著增加发射光谱中的红色成分。

[0005] 现有晶片制备白光 LED 的技术与荧光粉封装相比,存在色温高、显色指数低的问题。红光缺乏是白光 LED 用晶片进一步发展需要解决的难点和重点。本发明的锰掺杂钇铝石榴石晶体利用稀土离子铈与锰离子之间的能量传递机制,采用蓝光激发,有效克服钇铝石榴石制备白光 LED 的红光缺乏问题,提升晶片制备白光 LED 的综合光电性能。

发明内容

[0006] 本发明的首要目的在于提供一种锰掺杂钇铝石榴石单晶材料,该单晶材料具有色温低、波谱宽、发光强度大等特点,可提高白光 LED 器件的综合光电性能。

[0007] 本发明的第二个目的是将所述锰掺杂钇铝石榴石单晶材料作为荧光材料用于制备白光 LED 器件。

[0008] 下面对本发明的技术方案做具体说明。

[0009] 本发明提供了一种锰掺杂钇铝石榴石单晶材料,其特征在于所述锰掺杂钇铝石榴石单晶材料的化学组成表示式为: $Y_{3-y}Al_{5-x}O_{12}:Mn_x,Ce_y$,其中 x 的取值范围为 $0.01 \leq x \leq 0.12$, y 的取值范围为 $0 \leq y \leq 0.1$;所述锰掺杂钇铝石榴石单晶材料通过熔体直拉法制备,制备方法包括如下步骤:

[0010] ①将原料 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 CeO_2 、 MnO_2 或 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 MnO_2 按化学组成准确称量,混合均匀后压块,于 $1100-1300^{\circ}C$ 预烧 12-24h;其中确保原料 Y_2O_3 、 Al_2O_3 的纯度 $\geq 99.99\%$, CeO_2 、 MnO_2 的纯度 $\geq 99.9\%$;

[0011] ②将预烧后的产物和籽晶转移至晶体炉中,密封后抽真空至 $10^{-2}-10^{-4}Pa$,当炉温到达 $1000-1300^{\circ}C$ 时通入惰性保护气体,继续升温至设定温度,所述设定温度在 $1700-2000^{\circ}C$ 的范围内;晶体炉的炉温达到设定温度后,保温 1-3 小时,通过调节炉膛温度使原料熔化,烤籽晶,经过接种、放肩、等径、收尾等过程提拉生长锰掺杂钇铝石榴石单晶;

[0012] ③晶体生长结束以后,以 $20-80^{\circ}C/h$ 的速度缓慢降温,降至室温后取出晶体,得到锰掺杂钇铝石榴石单晶材料。

[0013] 优选的, x 的取值范围为 $0.01 \leq x \leq 0.08$, y 的取值范围为 $0 \leq y \leq 0.06$ 。

[0014] 本发明所述的锰掺杂钇铝石榴石晶体材料的制备方法是采用熔体直拉法,所用装置为中频感应加热提拉式单晶炉。

[0015] 所述步骤(2)中,晶体生长方向为 $\langle 111 \rangle$ 方向。

[0016] 所述步骤(2)中,惰性保护气体优选为纯度大于 99% 的 Ar 或 N_2 。

[0017] 所述步骤(2)中,优选设定温度在 $1800-1900^{\circ}C$ 的范围内。

[0018] 本发明所述的锰掺杂钇铝石榴石晶体材料在蓝光激发下,在 588 纳米左右有最强的橙色荧光发出,经查此处为二价锰的发光峰,可见在晶体中,锰离子主要以二价锰存在。与先前的四价锰铈共掺钇铝石榴石单晶相比,本发明的锰掺杂钇铝石榴石单晶材料具有一系列突出优点,见表 1:

[0019] 表 1 本发明锰掺杂钇铝石榴石单晶与现有的锰铈共掺单晶的比较

[0020]

[0021]

类型	主发光峰位置	半峰宽	原料纯度要求	显色能力	色温	退火工艺
本发明锰掺杂单晶	588nm	97nm	99.99%	较高	较低	无
W xiang 等人生长锰铈共掺单晶	530nm	68nm	99.9999%	低	高	有

[0022] 本发明所述的锰掺杂钇铝石榴石单晶材料可作为荧光材料用于制备白光 LED 器件中,单晶材料经切割、抛光等工序后可直接与蓝光芯片扣装用于制备白光 LED 器件,经封装后光效 $> 50lm/W$ 。

[0023] (1) 与现有白光 LED 用荧光材料相比, 本发明的锰掺杂钇铝石榴石单晶材料利用铈离子和锰离子间的能级传递机制, 采用蓝光激发, 在发射黄光的基础上增加了 Mn 离子的红橙光发射, 具有色温低、波谱宽、发光强度大等特点, 可提高白光 LED 器件的综合光电性能。;

[0024] (2) 本发明通过调配稀土元素 Ce 和过渡元素 Mn 的比例, 可实现单晶材料的发光波段调谐;

[0025] (3) 本发明较先前技术相比, 采用的原料纯度有所降低, 制备的单晶性能更为优良, 且工艺无退火过程更为简便, 面向工业化生产在经济方面具有一定的优势。

附图说明

[0026] 图 1 为实施例 1 的锰铈共掺钇铝石榴石单晶的吸收光谱图。

[0027] 图 2 为实施例 1 的锰铈共掺钇铝石榴石单晶的激发光谱图。

[0028] 图 3 为实施例 2 的锰铈共掺钇铝石榴石单晶的光谱相对能量分布曲线图。

[0029] 图 4 为实施例 3 的锰铈共掺钇铝石榴石单晶的发射光谱图。

[0030] 图 5 为实施例 4 的锰铈共掺钇铝石榴石单晶在电参数 3V, 350mA, 150℃ 条件下测试所得的 CIE 色品图, 其接近标准白光的色坐标 (0.33, 0.33)。

具体实施方式

[0031] 下面通过实施例对本发明做进一步详细描述, 但绝非限制本发明。

[0032] 实施例 1.

[0033] 按照化学组成表示式 $Y_{2.964}Al_{4.952}O_{12}:Mn_{0.048}, Ce_{0.036}$ ($x=0.048, y=0.036$) 称取纯度 $\geq 99.99\%$ 的 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 CeO_2 、 MnO_2 原料, 研磨并混合均匀, 压块, 1200℃ 预烧 24h 后和籽晶一起转移至中频感应单晶炉中, 装炉完成后密封系统抽真空至 $10^{-4}Pa$, 当炉温到达 1400℃ 时通入纯度大于 99% 的氮气, 在此气氛中继续升温至 1800℃, 保温 2 小时, 通过调节炉膛温度直到原料熔融, 再经过接种、放肩、等径、收尾等过程提拉生长二价锰掺杂钇铝石榴石单晶。晶体生长方向为 $\langle 111 \rangle$ 方向, 生长结束以后, 以 20℃/h 的速度缓慢降温至室温, 降温结束得到锰铈共掺钇铝石榴石单晶。晶体通体呈红色, 透明完整无裂纹, 质量较好。所得单晶的吸收和激发光谱图如图 1 和图 2 所示。

[0034] 实施例 2.

[0035] 按照化学组成表示式 $Y_{2.94}Al_{4.96}O_{12}:Mn_{0.04}, Ce_{0.06}$ ($x=0.04, y=0.06$) 称取纯度 $\geq 99.99\%$ 的 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 CeO_2 、 MnO_2 原料, 研磨并混合均匀, 压块, 1100℃ 预烧 12h 后转移至中频感应单晶炉中, 装炉完成后密封系统抽真空至 $10^{-4}Pa$, 当炉温到达 1400℃ 时通入纯度大于 99% 的氮气, 在此气氛中继续升温至 1850℃, 保温 2 小时, 通过调节炉膛温度直到原料熔融, 再经过接种、放肩、等径、收尾等过程提拉生长二价锰掺杂钇铝石榴石单晶。晶体生长方向为 $\langle 111 \rangle$ 方向, 生长结束以后, 以 20℃/h 的速度缓慢降温至室温, 降温结束得到锰铈共掺钇铝石榴石单晶。晶体通体呈红色, 透明完整无裂纹, 质量较好。所得单晶的光谱相对能量分布曲线图如图 3 所示, 切割该单晶所得晶片与额定功率为 1W 的蓝光芯片匹配制成白光 LED, 色温为 4870K。

[0036] 实施例 3.

[0037] 按照化学组成表示式 $Y_{2.94}Al_{4.92}O_{12}:Mn_{0.08}, Ce_{0.06}$ ($x=0.08, y=0.06$) 称取纯度 $\geq 99.99\%$ 的 Y_2O_3 , Al_2O_3 , CeO_2 , MnO_2 原料, 研磨并混合均匀, 压块, $1200^\circ C$ 预烧 12h 后转移至中频感应单晶炉中, 装炉完成后密封系统抽真空至 $10^{-4} Pa$, 当炉温到达 $1400^\circ C$ 时通入纯度大于 99% 的氮气, 在此气氛中继续升温至 $1900^\circ C$, 保温 1 小时, 通过调节炉膛温度直到原料熔融, 再经过接种、放肩、等径、收尾等过程提拉生长二价锰掺杂钇铝石榴石单晶。晶体生长方向为 $\langle 111 \rangle$ 方向, 生长结束以后, 以 $25^\circ C/h$ 的速度缓慢降温至室温, 降温结束得到锰铈共掺杂钇铝石榴石单晶。晶体上半部分呈红色透明, 下半部分呈橙色半透明, 通体完整无裂纹, 质量较好。所制得单晶的发射光谱图如图 4 所示。

[0038] 实施例 4.

[0039] 按照化学组成表示式 $Y_{2.94}Al_{4.88}O_{12}:Mn_{0.12}, Ce_{0.06}$ ($x=0.12, y=0.06$) 称取纯度 $\geq 99.99\%$ 的 Y_2O_3 , Al_2O_3 , CeO_2 , MnO_2 原料, 研磨并混合均匀, 压块, $1300^\circ C$ 预烧 15h 后转移至中频感应单晶炉中, 装炉完成后密封系统抽真空至 $10^{-2} Pa$, 当炉温到达 $1400^\circ C$ 时通入纯度大于 99% 的氩气, 在此气氛中加热至 $1900^\circ C$, 保温 3 小时, 通过调节炉膛温度直到原料熔融, 再经过接种、放肩、等径、收尾等过程提拉生长二价锰掺杂钇铝石榴石单晶。晶体生长方向为 $\langle 111 \rangle$ 方向, 生长结束以后, 以 $25^\circ C/h$ 的速度缓慢降温至室温, 降温结束得到锰铈共掺杂钇铝石榴石单晶。晶体上部分呈深橙色, 下部分呈国防色, 通体完整无裂纹, 质量较好。所制得的单晶在电参数 3V, 350mA, $150^\circ C$ 条件下测试所得的 CIE 色品图如图 5 所示。

[0040] 实施例 5.

[0041] 按照化学组成表示式 $Y_3Al_{4.96}O_{12}:Mn_{0.04}$ ($x=0.04$) 称取纯度 $\geq 99.99\%$ 的 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 MnO_2 原料, 研磨并混合均匀, 压块, $1200^\circ C$ 预烧 24h 后和籽晶一起转移至中频感应单晶炉中, 装炉完成后密封系统抽真空至 $10^{-4} Pa$, 当炉温到达 $1300^\circ C$ 时通入纯度大于 99% 的氮气, 在此气氛中继续升温至 $1800^\circ C$, 保温 2 小时, 通过调节炉膛温度直到原料熔融, 再经过接种、放肩、等径、收尾等过程提拉生长二价锰掺杂钇铝石榴石单晶。晶体生长方向为 $\langle 111 \rangle$ 方向, 生长结束以后, 以 $20^\circ C/h$ 的速度缓慢降温至室温, 降温结束得到锰单掺杂钇铝石榴石单晶。晶体通体呈粉红色, 透明完整无裂纹, 质量较好。

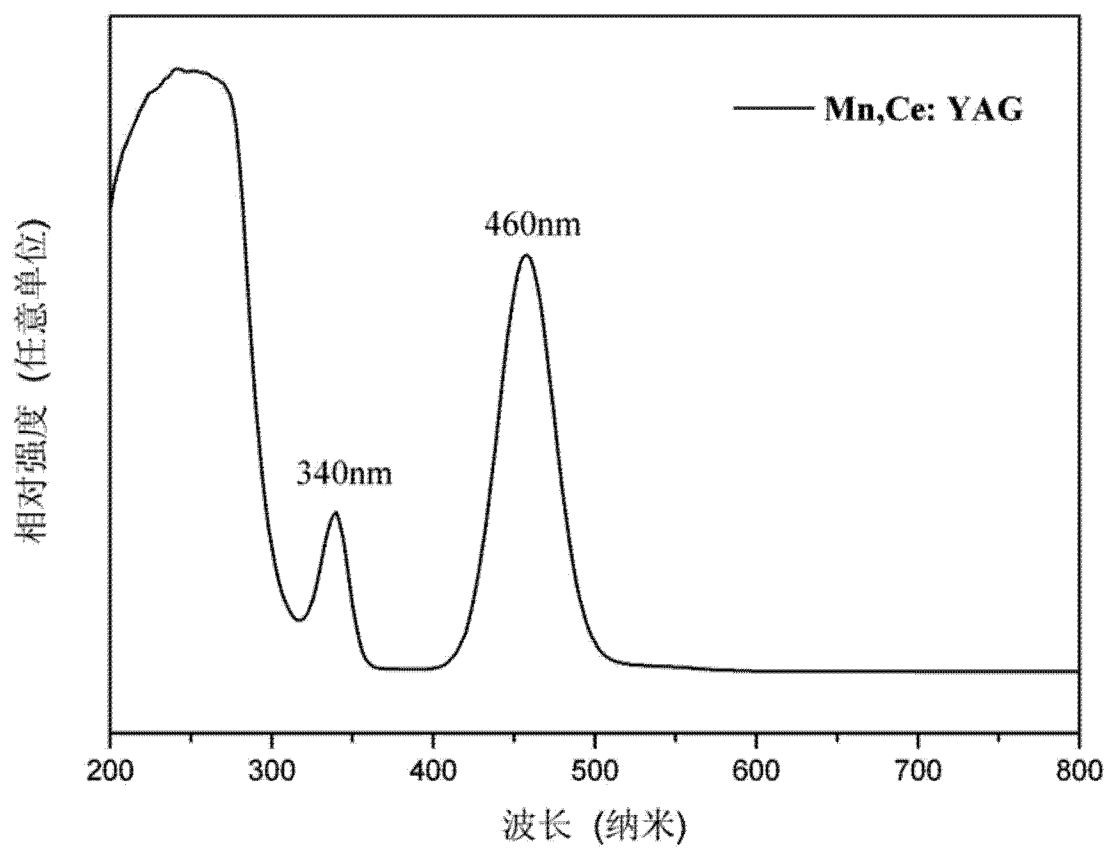


图 1

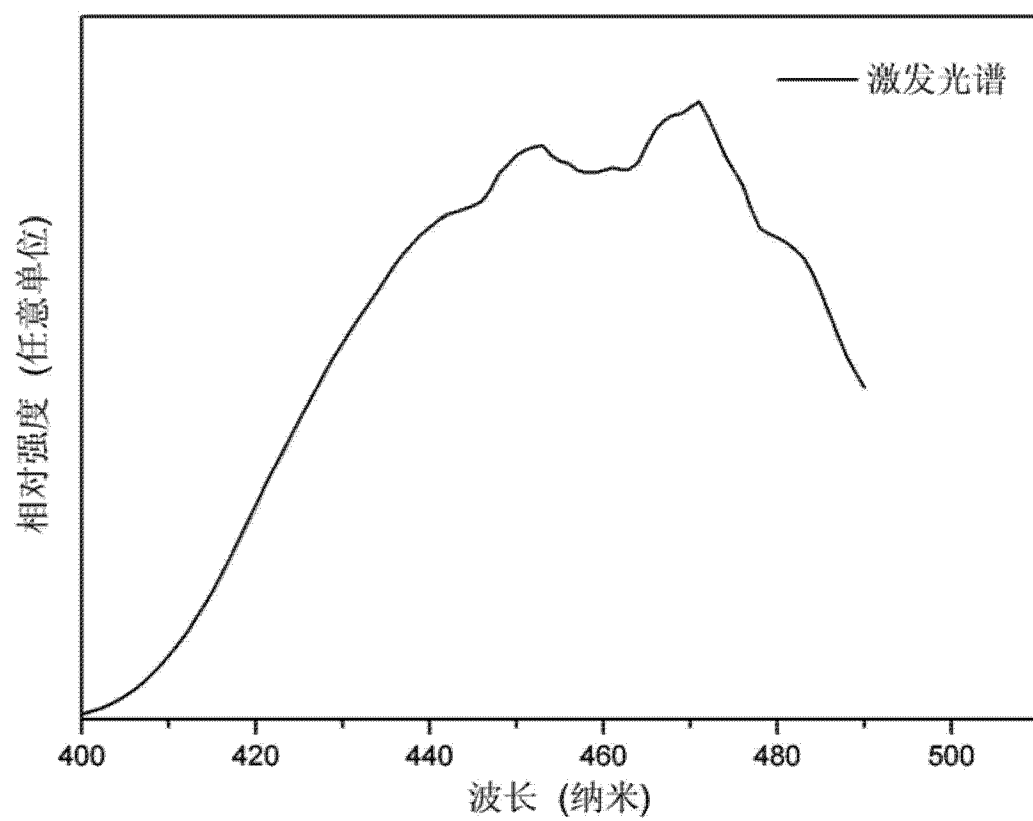


图 2

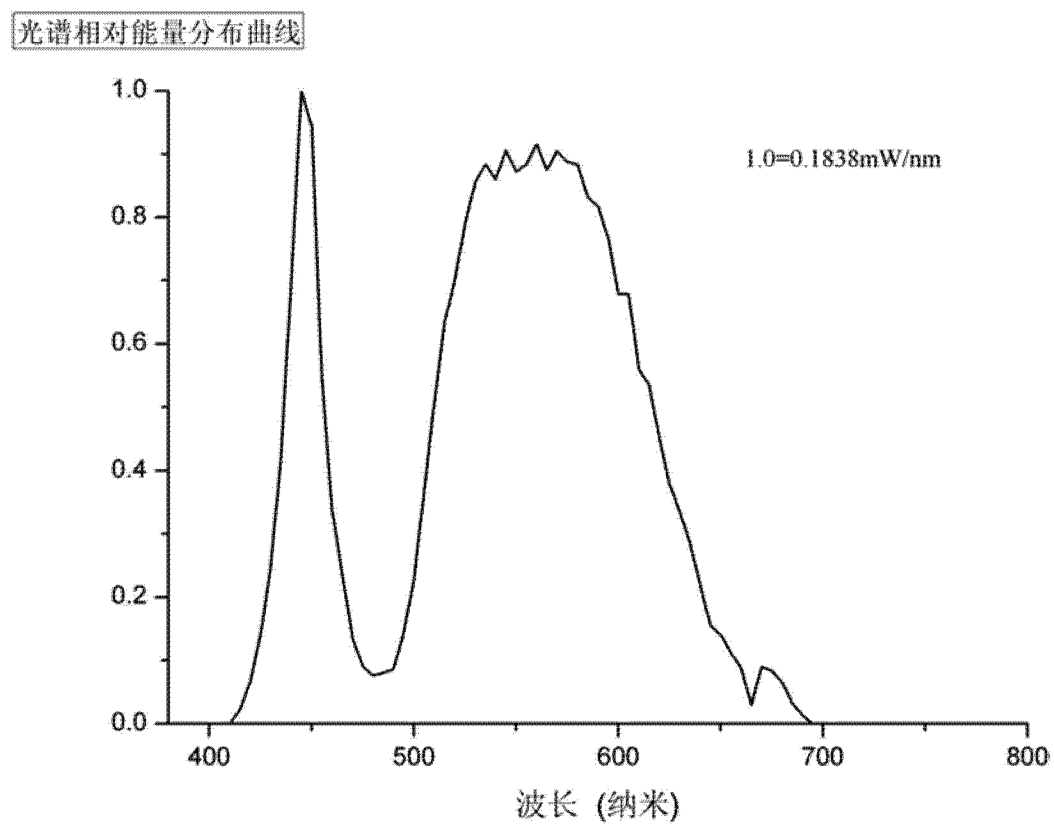


图 3

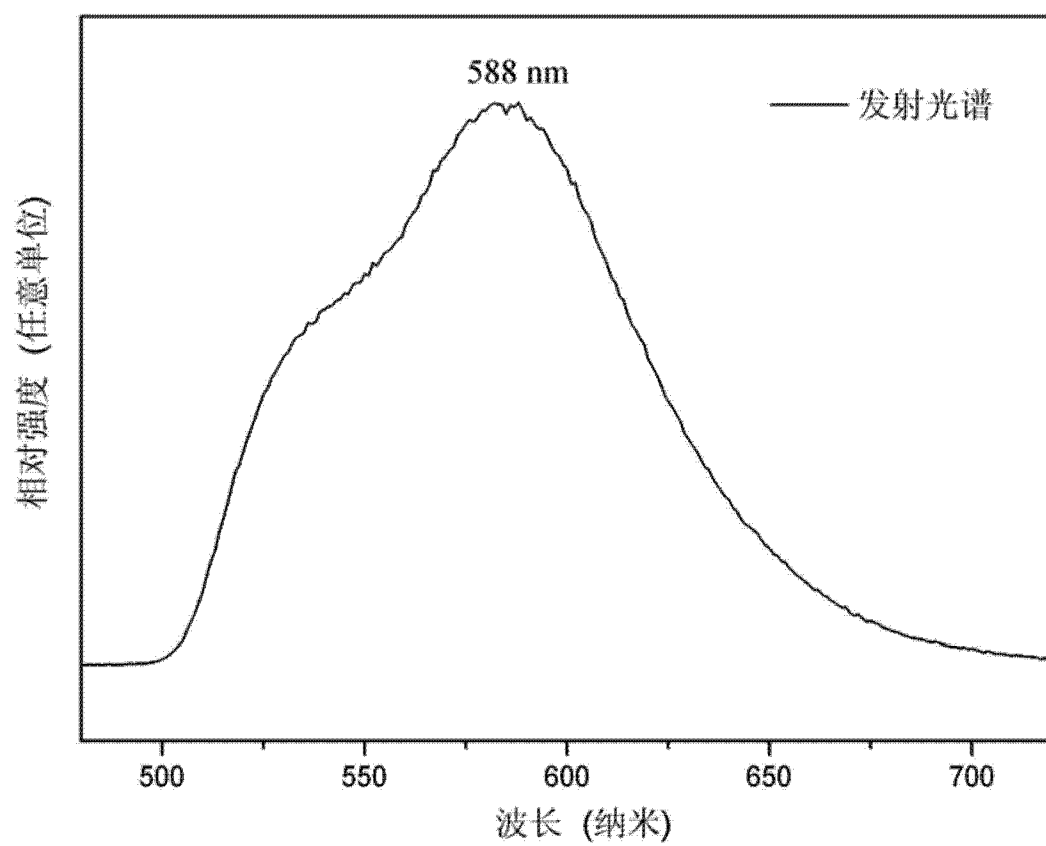


图 4

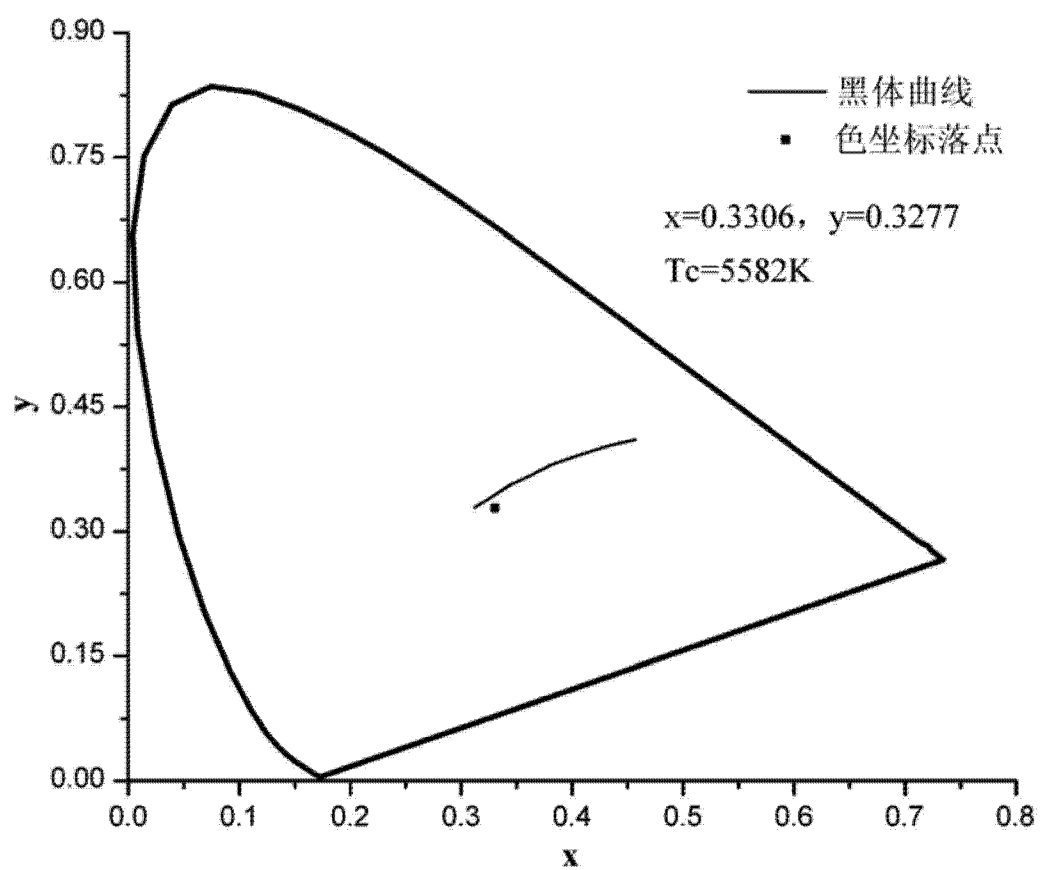


图 5