

## 氮氧化物发光材料、制备方法及其制成的 LED 光源

### 技术领域

本发明属于发光材料技术领域，具体涉及一种氮氧化物发光材料、制备方法及其制成的 LED 光源。

### 背景技术

近年来，半导体固态照明由于其具有的发光效率高，使用寿命长，绿色无污染，抗震性好等优点，发展速度非常快，成为第四代照明光源。目前，白光发光二极管（LED）主要有两种实现方法：第一种在一颗光源内封装红、绿、蓝三种 LED 而制成，即多芯片白光 LED。另一种是采用单个 LED 芯片，配合荧光粉实现白光，即荧光粉转换 LED。由于第一种方法存在色漂移，控制电路复杂，生产成本高等缺陷，故在照明领域多采用第二种方法。目前，白光 LED 用荧光粉主要有三大体系：1）铝酸盐；2）硅酸盐；3）氮（氧）化物。

其中，硅酸盐体系是一类重要的发光材料，它不仅在紫外，近紫外和蓝光的激发下具有高发光效率，同时具有较高的化学稳定性。而且，硅酸盐体系的发光范围可从绿色延伸至橙红色光区，可弥补 YAG:Ce<sup>3+</sup>粉在红光区的不足，因而能有效地提高 LED 的显色指数。

1968 年 G. Blasse 在 Philips Res. Rep. 期刊，第 23 卷，第 189-200 页中报道了 Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>和 Sr<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>:Eu<sup>2+</sup>硅酸盐荧光粉，并研究了它们

的发光性质。两者的激发光谱均覆盖 250~550nm 范围，发射峰分别位于 560nm 和 580nm 左右。因而，可与紫外 LED，近紫外 LED 和蓝光 LED 配合制造 LED 光源。然而， $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$  荧光粉的热稳定性较差，淬灭温度分别在 390K 和 460K 左右。当使用这两种硅酸盐荧光粉封装成 LED 光源后，由于 LED 光源在工作时，使一部分的电能为光能，另一部分则转化为热量，使 pn 结的温度升高，这会导致封装在 pn 结上荧光粉的亮度下降，因而使 LED 光源的光通量下降，发光效率随之降低。因此，提高该类硅酸盐荧光粉的热稳定性对于它们的应用尤为重要。

## 发明内容

本发明是通过如下技术方案来实现本发明的克服上述现有技术的一部分或者全部缺点的技术目的：

1. 一种氮氧化物发光材料，其中，所述氮氧化物发光材料的化学组成为： $\text{M1}_a\text{M2}_b\text{Si}_c\text{O}_d\text{N}_e:\text{xEu}^{2+}$ ，其中 M1 为 Mg、Ca、Sr、Ba 和 Zn 元素中的一种或两种或两种以上组合；M2 为 Tb 和 Tm 元素的一种或两种组合；a、b、c、d、e 和 x 为原子的摩尔系数，并且  $1 \leq a \leq 4$ ， $0.001 \leq b \leq 0.6$ ， $0.8 \leq c \leq 1.2$ ， $0 < d \leq 6$ ， $0 < e < 2$ ， $0.001 \leq x \leq 0.3$ 。

2. 根据技术方案 1 所述的氮氧化物发光材料，其中， $1.1 \leq a < 2.3$ ， $0.001 \leq b \leq 0.3$ ， $0.8 \leq c \leq 1.2$ ， $1 \leq d \leq 5$ ， $0.02 \leq e \leq 1.6$ ， $0.005 \leq x \leq 0.2$ 。

3. 根据技术方案 1 所述的氮氧化物发光材料，其中， $2.3 \leq a \leq 3.5$ ， $0.001 \leq b \leq 0.3$ ， $0.8 \leq c \leq 1.2$ ， $1 \leq d \leq 6$ ， $0.02 \leq e \leq 1.6$ ， $0.005 \leq x \leq 0.2$ 。

4. 根据技术方案 1 至 3 中任一项所述的氮氧化物发光材料，其中，元素 M1 包括 Sr。

5. 根据技术方案 4 所述的氮氧化物发光材料，其中，Sr 占元素 M1 的摩尔百分比为 50%至 100%。

6. 根据技术方案 4 所述的氮氧化物发光材料，其中，Sr 占元素 M1 的摩尔百分比为 70%至 100%。

7. 根据技术方案 4 所述的氮氧化物发光材料，其中，元素 M1 为 Sr。

8. 一种技术方案 1 至 7 中任一项所述的氮氧化物发光材料的制备方法，其中，采用高温固相合成方法，在还原性气氛中高温焙烧原料，得到所述发光材料；所述原料至少包含 M1、M2、Si、O、N 和 Eu 元素；并且所述 M1 是 Mg、Ca、Sr、Ba 和 Zn 元素的一种或两种或两种以上组合，所述 M2 是 Tb 和 Tm 元素的一种或两种组合。

9. 根据技术方案 8 所述的方法，其中，在所述高温焙烧之后还包括将破碎、粉碎、洗涤、分级和/或干燥工艺处理的步骤。

10. 根据技术方案 8 所述的制备方法，其中，元素 M1 和 M2 以碳酸盐、氧化物、氢氧化物、硝酸盐、草酸盐中任意一种或两种或两种以上形式存在。

11. 根据技术方案 8 至 10 中任一项所述的制备方法，元素 Si 以  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  和  $\text{Si}(\text{NH}_2)_2$  中的一种或两种或两种以上形式存在，并且至少有一种原料同时含有 Si 和 N 元素。

12. 根据技术方案 8 至 10 中任一项所述的制备方法，Eu 以碳酸

铕、氧化铕、氢氧化铕和硝酸铕中任意一种或两种或两种以上形式存在。

13. 根据技术方案 11 所述的制备方法，其中，所述  $\text{Si}_3\text{N}_4$  为  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  和无定型氮化硅中的一种或两种或两种以上组合。

14. 根据技术方案 8 至 10 中任一项所述的制备方法，其中，所述高温焙烧的焙烧温度为  $1100\sim 1600^\circ\text{C}$ ，焙烧时间为  $2\sim 9\text{h}$ 。

15. 根据技术方案 8 至 10 中任一项所述的制备方法，其中，所述还原性气氛为选自由氮气与氢气的混合气、一氧化碳、氨气和甲烷组成的组中的任一种气氛或多种气氛的组合。

16. 根据技术方案 8 所述的制备方法，其中，所述高温固相合成方法使用助熔剂进行。

17. 根据技术方案 8 至 10 中任一项所述的制备方法，其中，所述助熔剂选自碱土金属卤化物、碱金属卤化物、氟化铵和氯化铵中的一种或两种或两种以上组合。

18. 根据技术方案 17 所述的制备方法，其中，所述助熔剂的重量的不超过所述原料的总重量的 10%。

19. 一种荧光粉，所述荧光粉由技术方案 1 至 7 中任一项所述的氮氧化物发光材料或者技术方案 18 中任一项所述的制备方法制备的氮氧化物发光材料。

20. 一种 LED 光源，其中，所述光源使用技术方案 19 所述的荧光粉。

21 根据技术方案 20 所述的 LED 光源，其中，所述 LED 光源的

LED 芯片为紫外光、近紫外光和蓝光 LED 芯片中的任意一种。

22、技术方案 1 至 7 中任一项所述的氮氧化物发光材料或者技术方案 8 至 18 中任一项所述的制备方法制备的氮氧化物发光材料在制造光源中的用途。

23、如技术方案 22 所述的用途,其中所述荧光粉用于 LED 光源。

本发明的所述发光材料的激发光谱宽,覆盖紫外光至蓝光区,发射光为绿光至橙红色光,且化学稳定性好,热稳定性高,适用于与紫外光、近紫外光或蓝光 LED 芯片配合封装成 LED 光源。

#### 附图说明

图 1 为实施例 1 样品与比较例 1 样品的激发光谱图;

图 2 为实施例 1 样品与比较例 1 样品的发射光谱图;

图 3 为实施例 1 样品与比较例 1 样品的温度特性曲线图;

图 4 为实施例 1 样品的 XRD 谱图;

图 5 为实施例 86 中 LED 光源的发光光谱图;

图 6 为比较例 2 中 LED 光源的发光光谱图;

图 7 为实施例 3~5 样品与比较例 1 样品的发射光谱图;

图 8 为实施例 3~5 样品与比较例 1 样品的温度特性曲线图;

图 9 为实施例 24、35 样品与比较例 1 样品的发射光谱图;

图 10 为实施例 24、35 样品与比较例 1 样品的温度特性曲线图。

#### 具体实施方式

以下将就本发明的具体实施方式进行说明。

在第一方面，本发明提供了一种氮氧化物发光材料，其中，所述氮氧化物发光材料的化学组成为： $M1_aM2_bSi_cO_dN_e:xEu^{2+}$ ，其中 M1 为 Mg、Ca、Sr、Ba 和 Zn 元素中的一种或两种或两种以上组合；M2 为 Tb 和 Tm 元素的一种或两种组合；a、b、c、d、e 和 x 为原子的摩尔系数，并且  $1 \leq a \leq 4$ ,  $0.001 \leq b \leq 0.6$ ,  $0.8 \leq c \leq 1.2$ ,  $0 < d \leq 6$ ,  $0 < e < 2$ ,  $0.001 \leq x \leq 0.3$ 。

在本申请的整个说明书中，除非另有特别说明，否则数值范围用于表示该数值范围的上限值、下限值以及该上限值和下限值之间的任意数值。例如， $1 \leq a \leq 4$  表示 a 为 1 至 4，a 可以为例如 1、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、2.0、2.1、2.2、2.3、2.4、2.5、2.6、2.7、2.8、2.9、3.0、3.1、3.2、3.3、3.4、3.5、3.6、3.7、3.8、3.9 或者 4.0，并且还可以为 1 至 4 之间任意的子范围，例如 a 可以为 2.4 至 3.2，等等。

类似的， $0.001 \leq b \leq 0.6$  表示 b 可以为 0.001 至 0.6 中的任意数值，例如，b 可以为例如 0.001、0.002、0.003、0.004、0.005、0.006、0.007、0.008、0.009、0.10、0.11、0.12、0.13、0.14、0.15、0.16、0.17、0.18、0.19、0.20、0.25、0.30、0.35、0.40、0.45、0.50、0.55 或者 0.60。还可以包括其中的任意子范围，例如 b 可以为 0.005 至 0.4。本发明人发现，b 的数值范围对发光材料的发光效率有较大影响，b 的优选范围为  $0.001 \leq b \leq 0.6$ ，更优选范围为  $0.001 \leq b \leq 0.3$ 。如超出本优选范围，则有可能降低发光材料的发光效率。

类似的， $0.8 \leq c \leq 1.2$  表示 c 可以为 0.8 至 1.2 中的任意数值，例如，

c 可以为例如 0.8、0.9、1.0、1.1 或者 1.2 等。还可以包括其中的任意子范围，例如 c 可以为 0.9 至 1.1。

类似的， $0 < d \leq 6$  表示 d 可以为 0 至 6 中的任意数值，例如，d 可以为例如 0、1、2、3、4、5 或者 6。还可以包括其中的任意子范围，例如 d 可以为 2 至 4。

类似的， $0 < e < 2$  表示 e 可以为 0 至 2 中的任意数值，例如，e 可以为例如 0、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9 或者 2.0。还可以包括其中的任意子范围，例如 e 可以为 0.5 至 1.5。本发明人发现，e 的数值范围对发光材料的发光效率和热稳定性有较大影响，e 的优选范围为  $0 < b < 2$ ，更优选范围为  $0.02 \leq e \leq 1.6$ 。如超出本优选范围，则有可能降低发光材料的发光效率或热稳定性。

类似的， $0.001 \leq x \leq 0.3$  表示 x 可以 0.001 至 0.3 中的任意数值，例如，x 可以 0.001、0.002、0.003、0.004、0.005、0.006、0.007、0.008、0.009、0.01、0.02、0.03、0.04、0.05、0.06、0.07、0.08、0.09、0.1、0.15、0.20、0.25 或者 0.30 等。还可以包括其中的任意子范围，例如 x 可以为 0.005 至 0.1。

在一些优选的实施方式中，所述 a、b、c、d、e 和 x 的范围如下： $1.1 \leq a < 2.3$ ， $0.001 \leq b \leq 0.3$ ， $0.8 \leq c \leq 1.2$ ， $1 \leq d \leq 5$ ， $0.02 \leq e \leq 1.6$ ， $0.005 \leq x \leq 0.2$ 。

在另外一些优选的实施方式中，所述 a、b、c、d、e 和 x 的范围如下： $2.3 \leq a \leq 3.5$ ， $0.001 \leq b \leq 0.3$ ， $0.8 \leq c \leq 1.2$ ， $1 \leq d \leq 6$ ， $0.02 \leq e \leq 1.6$ ，

$0.005 \leq x \leq 0.2$ 。

不希望受到理论的束缚, 本发明人认为可能是因为  $\text{Sr}^{2+}$  的离子半径与激活剂  $\text{Eu}^{2+}$  的离子半径最为接近, 因此,  $\text{Eu}^{2+}$  取代基质中  $\text{Sr}^{2+}$  所引起的晶格畸变最小, 相应地由缺陷产生的荧光淬灭就更少。因而, 与其它选定的 M1 相比, Sr 具有更高的发光效率。于是, 在一些优选的实施方式中, 元素 M1 为 Sr。

当然, 为了调整该类发光材料的发射波长, 实现多种颜色的发光材料, 以满足封装不同色温的白光 LED 要求时, 可用除 Sr 外的其它 M1 元素替换其中一部分的 Sr 元素或调节化学式  $\text{M1}_a\text{M2}_b\text{Si}_c\text{O}_d\text{N}_e:\text{xEu}^{2+}$  中系数 a, e, x 的大小来调制发光材料的发射波长。从发光效率的角度考虑, 被替换的 Sr 的比例不超过 50%, 更优选的被替换的 Sr 的比例不超过 30%。例如, M1 可以为 Sr 与选自 Mg、Ca、Sr、Ba 和 Zn 元素组成的组中的一种或两种或两种以上元素的组合。在此情况下, Sr 占元素 M1 的摩尔百分比为 70% 至 100%, 更优选为 50% 至 100%。例如, 所述摩尔百分比可以为 70%、75%、80%、85%、90%、100%。其中, 在 M1 为 Sr 的情况下, 所述摩尔百分比可以为 100%。

在本发明的第二方面, 提供了本发明第一方面所述的发光材料的制备方法, 其中, 采用高温固相合成方法, 在还原性气氛中高温焙烧原料, 得到发光材料; 所述原料至少包含 M1、M2、Si、O、N 和 Eu 元素。如上文所述, 所述 M1 是 Mg、Ca、Sr、Ba 和 Zn 元素的一种或两种或两种以上组合, 所述 M2 是 Tb 和 Tm 元素的一种或两种组

合。

本发明对所述高温固相合成方法没有特别的限制，例如可以采用

本领域常用的高温固相合成方法进行。在一些优选的实施方式中，所

述高温固相合成方法使用助熔剂进行。适当加入一些助熔剂，可以使

产物的晶粒尺寸增大，以提高发光效率。在一些优选的实施方式中，

所述助熔剂优选选自碱土金属卤化物、碱金属卤化物、氟化铍和氟化

铍中的一种或两种或两种以上组合。更优选的是，所述助熔剂的重量

不超过所述原料的总重量的10%，例如所述助熔剂的重量为所述原料

的总重量的1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%或者9%，或者

所述助熔剂的重量为所述原料的总重量的9%至小于10%。

另外，本发明对高温焙烧也没有特别的限制，但是优选所述高温

焙烧的焙烧温度为1100~1600℃，例如所述焙烧温度可以为1100℃、

1150℃、1200℃、1250℃、1300℃、1350℃、1400℃、1450℃、1500℃、

1550℃或者1600℃；焙烧时间优选为2h至9h(小时)，例如可以为

2、3、4、5、6、7、8或者9小时。

在一些优选的实施方式中，本发明的所述方法在高温焙烧之后还

包括将高温焙烧的产物破碎、粉碎、洗涤、分级和/或干燥工艺处理

的步骤。本发明对破碎、粉碎、洗涤、分级和/或干燥处理没有特别

的要求，可以采用本领域的常规方法进行。在一些进一步优选的实施

方式中，其中，破碎工艺是将经高温焙烧后的块料投入到例如刚玉陶

瓷颚式破碎机进行破碎；粉碎工艺是将破碎后的较粗的产物颗粒放入

例如刚玉陶瓷辊式破碎机进行进一步的粉碎，粉碎后经例如100至

200 目 (如 160 目) 过筛后, 放入刚玉罐中, 加入玛瑙球作为球磨介质, 球磨例如 2 小时至 6 小时 (例如 4 小时) 后, 再用例如 200 目至 600 目 (如 400 目) 滤布分离出玛瑙球, 得到发光材料粉体。洗涤工艺是将发光材料粉体放入洗涤容器例如烧杯中, 再加入洗涤溶剂例如无水乙醇, 用搅拌器 (例如电动搅拌器) 搅拌例如 0.5 小时至 1.5 小时 (例如 1 小时); 分级工艺是将洗涤工艺后, 含有发光材料粉体的洗涤容器 (如烧杯) 放入清洗器 (例如超声波清洗器) 中, 超声 10 分钟至 30 分钟 (例如 20 分钟), 然后静置例如 0.5 分钟至 1.5 分钟 (例如 1 分钟), 然后倒去上层液体, 以去除较细的粉体颗粒; 干燥工艺是将分级工艺后的下层粉体, 放入干燥箱 (例如恒温干燥箱) 中, 在例如 90°C 至 130°C (例如 110°C) 下干燥 6 小时至 10 小时 (如 8 小时)。

在一些优选的实施方式中, 元素 M1 和 M2 以碳酸盐、氧化物、氢氧化物、硝酸盐、草酸盐中任意一种或两种或两种以上形式存在。在一些优选的实施方式中, 元素 Si 以  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  和  $\text{Si}(\text{NH}_2)_2$  中的一种或两种或两种以上形式存在, 并且至少有一种原料同时含有 Si 和 N 元素。更优选的是, 所述  $\text{Si}_3\text{N}_4$  为  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  和无定型氮化硅中的一种或两种或两种以上组合。

在一些优选的实施方式中, Eu 以碳酸铕、氧化铕、氢氧化铕和硝酸铕中任意一种或两种或两种以上形式存在。

在进一步优选的实施方式中, 元素 Si 以  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  和  $\text{Si}(\text{NH}_2)_2$  中的一种或两种或两种以上形式存在, 其中至少有

一种原料同时含有 Si 和 N 元素，所述  $\text{Si}_3\text{N}_4$  为  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  和无定型氮化硅中的一种或两种或两种以上组合，并且 Eu 以碳酸铕、氧化铕、氢氧化铕和硝酸铕中任意一种或两种或两种以上形式存在。在更优选的一些实施方式中，所述  $\text{Si}_3\text{N}_4$  为  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  和无定型氮化硅中的一种或两种或两种以上组合。

本发明实施方式中，含 M2 (Tb 和 Tm 元素的一种或两种组合) 的原料和 Eu 的原料纯度为 99.99%，所选用的其他原料的纯度为分析纯。

在一些优选的实施方式中，所述高温焙烧的焙烧温度为  $1100\sim 1600^\circ\text{C}$ ，例如所述焙烧温度可以为  $1100^\circ\text{C}$ 、 $1150^\circ\text{C}$ 、 $1200^\circ\text{C}$ 、 $1250^\circ\text{C}$ 、 $1300^\circ\text{C}$ 、 $1350^\circ\text{C}$ 、 $1400^\circ\text{C}$ 、 $1450^\circ\text{C}$ 、 $1500^\circ\text{C}$ 、 $1550^\circ\text{C}$  或者  $1600^\circ\text{C}$ 。焙烧时间优选为 2 小时至 9 小时 (h)，例如可以为 2、3、4、5、6、7、8 或者 9 小时。

在一些优选的实施方式中，所述还原性气氛为选自由氮气与氢气的混合气、一氧化碳、氨气和甲烷组成的组中的任一种气氛或多种气氛的组合，例如所述还原性气体可以为氮气与氢气的混合气，或者所述还原性气体可以例如为一氧化碳、氨气或甲烷；或者所述还原性气体可以为选自所述混合气、一氧化碳、氨气和甲烷组成的组中的任一种气氛或多种气氛的组合。更优选的是，所述还原性气体为氮气与氢气的混合气，进一步优选的是，所述还原性气体为 90 体积%-10 体积%的混合气体。

在本发明的第三方面，提供了一种荧光粉，所述荧光粉由本发明

第一方面所述的氮氧化物发光材料或者本发明的第二方面所述的制备方法制备的氮氧化物发光材料形成或者利用所述氮氧化物发光材料制得。例如，所述荧光粉可以由所述氮氧化物发光材料组成、可以包含所述氮氧化物发光材料(例如以总量计包含 10%至 50%的所述氮氧化物发光材料)或者主要包含所述氮氧化物发光材料(例如包含大于 50 重量%至小于 100 重量%的所述氮氧化物发光材料)。

在本发明的第四方面，提供了一种 LED 光源，其中，所述光源使用本发明的第三方面所述的荧光粉。在一些实施方式中，所述 LED 光源的 LED 芯片为紫外光、近紫外光和蓝光 LED 芯片中的任意一种。

在本发明的第五方面，提供本发明的氮氧化物发光材料的用途。例如，提供了本发明第一方面所述的氮氧化物发光材料或者由本发明第二方面所述的制备方法制备的所述制备的氮氧化物发光材料在制造光源中的用途，例如在制备荧光粉中的用途，特别是在制造用于 LED 光源的荧光粉中的用途。此处的 LED 光源的芯片为紫外、近紫外和蓝光 LED 芯片中的任意一种。

## 实施例

下文将以实施例的形式说明本发明的具体实施方式。应当理解的是，这些实施例是对本发明的上述内容再作进一步地详细说明。但不应将此理解为是对本发明的范围进行限定，凡基于本发明内容所实现的技术均处于本发明的保护范围之内。

### 实施例 1

按照化学计量比  $\text{Sr}_{2.94}\text{Tb}_{0.03}\text{SiO}_{3.015}\text{N}_{1.333}:0.03\text{Eu}$ ，分别称量  $\text{SrCO}_3$

4.340g,  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  0.468g,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  0.053g,  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  0.056g 作为原料; 将原料充分混合均匀后置于刚玉坩埚中; 然后放入高温炉中, 通入 90% $\text{N}_2$ -10% $\text{H}_2$  的混合气体, 升温至 1100 $^\circ\text{C}$ , 保温 1h; 再升温至 1500 $^\circ\text{C}$ , 并保温 4h 后自然冷却至室温。取出产物, 并将产物经破碎, 粉碎, 洗涤, 分级, 干燥工艺处理后, 得到实施例 1 的发光材料。

其中, 破碎工艺是将经高温焙烧后的块料投入到刚玉陶瓷颚式破碎机进行破碎。

粉碎工艺为: 将破碎后的较粗的产物颗粒放入刚玉陶瓷辊式破碎机进行进一步的粉碎, 粉碎后经 160 目过筛后, 放入刚玉罐中, 加入玛瑙球作为球磨介质, 球磨 4h 后, 再用 400 目滤布分离出玛瑙球, 得到发光材料粉体。

洗涤工艺为: 将发光材料粉体放入烧杯中, 再加入无水乙醇, 用电动搅拌器搅拌 1h。

分级工艺为: 将洗涤工艺后, 含有发光材料粉体的烧杯放入超声波清洗器中, 超声 20min, 然后静置 1min, 然后倒去上层液体, 以去除较细的粉体颗粒。

干燥工艺为: 将分级工艺后的下层粉体, 放入恒温干燥箱中, 在 110 $^\circ\text{C}$  下干燥 8h。

#### 比较例 1

按照化学计量比  $\text{Sr}_{2.97}\text{SiO}_5:0.03\text{Eu}$ , 分别称量  $\text{SrCO}_3$  4.385g,  $\text{SiO}_2$  0.601g,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  0.053g 为原料; 将原料充分混合均匀后置于刚玉坩埚中; 然后放入高温炉中, 通入 90% $\text{N}_2$ -10% $\text{H}_2$  的混合气体, 升温至

1100℃，保温 1h；再升温至 1500℃，并保温 4h 后自然冷却至室温。取出产物，并将产物经破碎，粉碎，洗涤，分级，干燥工艺处理后，得到比较例 1 的发光材料。

采用美国 HORIBA JOBIN YVON 公司生产的 FluoroMax-4 型荧光光谱仪，测试实施例 1 与比较例 1 的激发光谱和发射光谱，分别见图 1、图 2。测试光源为 150W Xe 灯，激发波长 460nm，激发和发射狭缝宽度均为 1nm，环境温度为 25℃。从图 1 和图 2 中可以看出，实施例 1 和比较例 1 的激发光谱均为宽带激发，覆盖 300~500nm 的范围，发射峰值位于 582nm 的橙红色光。并且，实施例 1 样品的发光强度要明显高于比较例 1 的发光强度。

采用英国 LINKAM 公司生产的 HFS600 型加热平台和 FluoroMax-4 型荧光光谱仪，分别测试实施例 1 与比较例 1 的在 25℃、50℃、100℃、150℃、200℃和 250℃温度下的发射光谱，测试条件为：激发波长 460nm，激发和发射狭缝宽度均为 3.5nm。再以 25℃常温下测试的发射峰的相对强度为 100，其它温度下测试的发射峰的相对强度与常温下发射峰的相对强度的百分比，绘制实施例 1 与比较例 1 的温度特性曲线图，见图 3。由图 3 的温度特性曲线图可知，本专利实施例 1 在高温下仍具有较高的热稳定性。在 460nm 激发下，温度为 250℃时，其发光强度可达常温的 60%，而比较例 1 在 250℃时的发光强度只能达到常温的 34%。因此，本发明与已报道的  $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$  相比具有明显的优势。

图 4 为本专利实施例 1 样品的 XRD 谱图。其中三强衍射峰的位置

置分别为：30.819°，38.524°，30.126°。经过与 JCPDS 数据库对比，发现实施例 1 样品的晶体结构与  $\text{Sr}_3\text{SiO}_5$  (JCPDS 72-1639) 相同，仍为四方晶系，空间群为  $P4/ncc$ 。

#### 实施例 2-6

分别称量按照表 1 的配比称量原料；将原料充分混合均匀后置于刚玉坩埚中；然后放入高温炉中，通入 95% $\text{N}_2$ -5% $\text{H}_2$  的混合气体，升温至 1150℃，保温 1h；再升温至 1550℃，并保温 2h 后自然冷却至室温。取出产物，并将产物经破碎，粉碎，洗涤，分级，干燥工艺处理后，即得到实施例 2-6 的发光材料。按照实施例 1 所述的方法，测量并绘制实施 3~5 的发光材料的发射光谱和温度特性曲线(分别见图 7 和图 8)。从图中可以看出，实施 3~5 的发光强度和热稳定性均优于比较例 1。

表 1 实施例 2-6 的原料配比

| 实施<br>例 | 化学组成                                                                                           | 原料重量(g)         |                         |                |                                |                         |
|---------|------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|-------------------------|----------------|--------------------------------|-------------------------|
|         |                                                                                                | $\text{SrCO}_3$ | $\text{Tb}_4\text{O}_7$ | $\text{SiO}_2$ | $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ | $\text{Eu}_2\text{O}_3$ |
| 2       | $\text{Sr}_{2.94}\text{Tb}_{0.03}\text{SiO}_{4.955}\text{N}_{0.04}:0.03\text{Eu}$              | 4.340           | 0.056                   | 0.583          | 0.014                          | 0.053                   |
| 3       | $\text{Sr}_{2.94}\text{Tb}_{0.03}\text{SiO}_{4.655}\text{N}_{0.24}:0.03\text{Eu}$              | 4.340           | 0.056                   | 0.493          | 0.084                          | 0.053                   |
| 4       | $\text{Sr}_{2.94}\text{Tb}_{0.03}\text{SiO}_{4.295}\text{N}_{0.48}:0.03\text{Eu}$              | 4.340           | 0.056                   | 0.385          | 0.168                          | 0.053                   |
| 5       | $\text{Sr}_{2.94}\text{Tb}_{0.03}\text{Si}_{1.05}\text{O}_{3.015}\text{N}_{1.4}:0.03\text{Eu}$ | 4.340           | 0.056                   | 0              | 0.491                          | 0.053                   |
| 6       | $\text{Sr}_{2.94}\text{Tb}_{0.03}\text{Si}_{1.2}\text{O}_{3.015}\text{N}_{1.6}:0.03\text{Eu}$  | 4.340           | 0.056                   | 0              | 0.561                          | 0.053                   |

#### 实施例 7-10

分别按照表 2 的配比称量原料；将原料充分混合均匀后置于刚玉坩埚中；然后放入高温炉中，通入 80% $\text{N}_2$ -20% $\text{H}_2$  的混合气体，升温至 1200℃，保温 1h；再升温至 1600℃，并保温 1h 后自然冷却至室

温。取出产物，并将产物经破碎，粉碎，洗涤，分级，干燥工艺处理后，即得到实施例 7-10 的发光材料。

表 2 实施例 7-10 的原料配比

| 实施<br>例 | 化学组成                                                                                    | 原料重量(g)           |                                |                                    |                                |
|---------|-----------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|--------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|
|         |                                                                                         | SrCO <sub>3</sub> | Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 无定型 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 7       | Sr <sub>2.969</sub> Tm <sub>0.03</sub> SiO <sub>3.015</sub> N <sub>1.333</sub> :0.001Eu | 4.383             | 0.058                          | 0.468                              | 0.002                          |
| 8       | Sr <sub>2.94</sub> Tm <sub>0.03</sub> SiO <sub>3.015</sub> N <sub>1.333</sub> :0.03Eu   | 4.340             | 0.058                          | 0.468                              | 0.053                          |
| 9       | Sr <sub>2.77</sub> Tm <sub>0.03</sub> SiO <sub>3.015</sub> N <sub>1.333</sub> :0.2Eu    | 4.089             | 0.058                          | 0.468                              | 0.352                          |
| 10      | Sr <sub>2.67</sub> Tm <sub>0.03</sub> SiO <sub>3.015</sub> N <sub>1.333</sub> :0.3Eu    | 3.942             | 0.058                          | 0.468                              | 0.528                          |

### 实施例 11-15

分别按表 3 称量原料；将原料充分混合均匀后置于刚玉坩埚中；然后放入高温炉中，通入 70%N<sub>2</sub>-30%H<sub>2</sub> 的混合气体，升温至 1250℃，保温 1h；再升温至 1450℃，并保温 7h 后自然冷却至室温。取出产物，并将产物经破碎，粉碎，洗涤，分级，干燥工艺处理后，得到实施例 11-15 的发光材料。

表 3 实施例 11-15 的原料配比

| 实施<br>例 | 化学组成                                                                                                     | 原料重量(g)           |                                |                                |                                  |                                |
|---------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
|         |                                                                                                          | SrCO <sub>3</sub> | Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub> | Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 11      | Sr <sub>2.969</sub> Tb <sub>0.001</sub> SiO <sub>3.001</sub> N <sub>1.333</sub> :0.03Eu                  | 4.383             | 0.002                          | 0                              | 0.468                            | 0.053                          |
| 12      | Sr <sub>2.37</sub> Tb <sub>0.6</sub> SiO <sub>3.3</sub> N <sub>1.333</sub> :0.03Eu                       | 3.499             | 1.122                          | 0                              | 0.468                            | 0.053                          |
| 13      | Sr <sub>2.969</sub> Tm <sub>0.001</sub> SiO <sub>3.015</sub> N <sub>1.333</sub> :0.03Eu                  | 4.383             | 0                              | 0.002                          | 0.468                            | 0.053                          |
| 14      | Sr <sub>2.37</sub> Tm <sub>0.6</sub> SiO <sub>3.015</sub> N <sub>1.333</sub> :0.03Eu                     | 3.499             | 0                              | 1.158                          | 0.468                            | 0.053                          |
| 15      | Sr <sub>2.91</sub> Tb <sub>0.03</sub> Tm <sub>0.03</sub> SiO <sub>3.001</sub> N <sub>1.333</sub> :0.03Eu | 4.296             | 0.056                          | 0.058                          | 0.468                            | 0.053                          |

### 实施例 16-21

分别按表 4 称量原料；将原料充分混合均匀后置于刚玉坩埚中；

然后放入高温炉中，通入 CO 气体，升温至 1300℃，保温 1h；再升温至 1400℃，并保温 8h 后自然冷却至室温。取出产物，并将产物经破碎，粉碎，洗涤，分级，干燥工艺处理后，即得到实施例 16-21 的发光材料。

表 4 实施例 16-21 的原料配比

| 实施<br>例 | 化学组成                                                                                 | 原料重量(g)           |                                |                  |                                  |                                |
|---------|--------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|--------------------------------|------------------|----------------------------------|--------------------------------|
|         |                                                                                      | SrCO <sub>3</sub> | Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub> | SiO <sub>2</sub> | α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 16      | Sr <sub>3</sub> Tb <sub>0.03</sub> SiO <sub>3.075</sub> N <sub>1.333</sub> :0.03Eu   | 4.429             | 0.056                          | 0                | 0.468                            | 0.053                          |
| 17      | Sr <sub>3.2</sub> Tb <sub>0.03</sub> SiO <sub>3.275</sub> N <sub>1.333</sub> :0.03Eu | 4.724             | 0.056                          | 0                | 0.468                            | 0.053                          |
| 18      | Sr <sub>3.5</sub> Tb <sub>0.03</sub> SiO <sub>3.575</sub> N <sub>1.333</sub> :0.03Eu | 5.167             | 0.056                          | 0                | 0.468                            | 0.053                          |
| 19      | Sr <sub>3</sub> Tb <sub>0.03</sub> SiO <sub>5.015</sub> N <sub>0.04</sub> :0.03Eu    | 4.429             | 0.056                          | 0.583            | 0.014                            | 0.053                          |
| 20      | Sr <sub>3.2</sub> Tb <sub>0.03</sub> SiO <sub>5.215</sub> N <sub>0.04</sub> :0.03Eu  | 4.724             | 0.056                          | 0.583            | 0.014                            | 0.053                          |
| 21      | Sr <sub>3.5</sub> Tb <sub>0.03</sub> SiO <sub>5.515</sub> N <sub>0.04</sub> :0.03Eu  | 5.167             | 0.056                          | 0.583            | 0.014                            | 0.053                          |

#### 实施例 22

按表 5 称量原料；将原料充分混合均匀后置于刚玉坩埚中；然后放入高温炉中，通入 NH<sub>3</sub> 气体，升温至 1100℃，保温 1h；再升温至 1500℃，并保温 3h 后自然冷却至室温。取出产物，并将产物经破碎，粉碎，洗涤，分级，干燥工艺处理后，即得到实施例 22 的发光材料。

表 5 实施例 22 的原料配比

| 实施<br>例 | 化学组成                                                                                                      | 原料重量(g)                           |       |                                |                                 |                                  |                     |
|---------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|-------|--------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|---------------------|
|         |                                                                                                           | Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | MgO   | Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> | α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | Eu(OH) <sub>3</sub> |
| 22      | Sr <sub>2.867</sub> Mg <sub>0.074</sub> Tm <sub>0.03</sub> SiO <sub>4.655</sub> N <sub>0.24</sub> :0.03Eu | 6.066                             | 0.030 | 0.058                          | 0.640                           | 0.084                            | 0.061               |

#### 实施例 23

按表 6 称量原料；将原料充分混合均匀后置于刚玉坩埚中；然后

放入高温炉中, 通入  $\text{CH}_4$  气体, 升温至  $1100^\circ\text{C}$ , 保温 1h; 再升温至  $1450^\circ\text{C}$ , 并保温 5h 后自然冷却至室温。取出产物, 并将产物经破碎, 粉碎, 洗涤, 分级, 干燥工艺处理后, 即得到实施例 23 的发光材料。

表 6 实施例 23 的原料配比

| 实施<br>例 | 化学组成                                                                                                | 原料重量(g)                  |                 |                         |                |                            |                            |
|---------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|-----------------|-------------------------|----------------|----------------------------|----------------------------|
|         |                                                                                                     | $\text{Sr}(\text{OH})_2$ | $\text{CaCO}_3$ | $\text{Tm}_2\text{O}_3$ | $\text{SiO}_2$ | $\text{Si}(\text{NH}_2)_2$ | $\text{Eu}_2(\text{CO})_3$ |
| 23      | $\text{Ca}_{0.294}\text{Sr}_{2.646}\text{Tm}_{0.03}\text{SiO}_{4.655}\text{N}_{0.24}:0.03\text{Eu}$ | 3.218                    | 0.294           | 0.058                   | 0.493          | 0.108                      | 0.073                      |

#### 实施例 24

按表 7 称量原料; 将原料充分混合均匀后置于刚玉坩埚中; 然后放入高温炉中, 通入  $90\%\text{N}_2$ - $10\%\text{H}_2$  的混合气体, 升温至  $1100^\circ\text{C}$ , 保温 1h; 再升温至  $1450^\circ\text{C}$ , 并保温 6h 后自然冷却至室温。取出产物, 并将产物经破碎, 粉碎, 洗涤, 分级, 干燥工艺处理后, 即得到实施例 24 的发光材料。采用实施例 1 中所述的方法测量并绘制实施例 24 的发光材料的发射光谱和温度特性曲线 (分别见图 9 和图 10)。从图 9 可以看出, 使用  $20\text{mol}\%$  Ba 取代 Sr 可使光谱发生红移。图 10 表明, 掺杂 Ba 后热稳定性得到进一步的提高。

表 7 实施例 24 的原料配比

| 实施<br>例 | 化学组成                                                                                                | 原料重量(g)                  |                 |                         |                |                                 |                            |
|---------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|-----------------|-------------------------|----------------|---------------------------------|----------------------------|
|         |                                                                                                     | $\text{SrC}_2\text{O}_4$ | $\text{BaCO}_3$ | $\text{Tm}_2\text{O}_3$ | $\text{SiO}_2$ | $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ | $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ |
| 24      | $\text{Sr}_{2.352}\text{Ba}_{0.588}\text{Tm}_{0.03}\text{SiO}_{4.655}\text{N}_{0.24}:0.03\text{Eu}$ | 4.131                    | 1.160           | 0.058                   | 0.457          | 0.120                           | 0.101                      |

#### 实施例 25

按表 8 称量原料; 将原料充分混合均匀后置于刚玉坩埚中; 然后放入高温炉中, 通入  $90\%\text{N}_2$ - $10\%\text{H}_2$  的混合气体, 升温至  $1300^\circ\text{C}$ , 保

温 1h; 再升温至 1550℃, 并保温 3h 后自然冷却至室温。取出产物, 并将产物经破碎, 粉碎, 洗涤, 分级, 干燥工艺处理后, 即得到实施例 25 的发光材料。

表 8 实施例 25 的原料配比

| 实施<br>例 | 化学组成                                                                                                          | 原料重量(g)           |       |                                |                  |                                  |                                |
|---------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|-------|--------------------------------|------------------|----------------------------------|--------------------------------|
|         |                                                                                                               | SrCO <sub>3</sub> | ZnO   | Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 25      | Zn <sub>0.882</sub> Sr <sub>2.058</sub> Tm <sub>0.03</sub> Si<br>O <sub>4.655</sub> N <sub>0.24</sub> :0.03Eu | 3.038             | 0.718 | 0.058                          | 0.493            | 0.084                            | 0.053                          |

### 实施例 26

按表 9 称量原料; 将原料充分混合均匀后置于刚玉坩埚中; 然后放入高温炉中, 通入 90%N<sub>2</sub>-10%H<sub>2</sub> 的混合气体, 升温至 1200℃, 保温 2h; 再升温至 1550℃, 并保温 3h 后自然冷却至室温。取出产物, 并将产物经破碎, 粉碎, 洗涤, 分级, 干燥工艺处理后, 即得到实施例 26 的发光材料。

表 9 实施例 26 的原料配比

| 实施<br>例 | 化学组成                                                                                                                              | 原料重量(g)           |       |                   |                                |                                  |                                |
|---------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|-------|-------------------|--------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
|         |                                                                                                                                   | SrCO <sub>3</sub> | MgO   | CaCO <sub>3</sub> | Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 26      | Mg <sub>0.294</sub> Ca <sub>0.294</sub> Sr <sub>2.352</sub> Tm <sub>0.0</sub><br>3SiO <sub>3.015</sub> N <sub>1.333</sub> :0.03Eu | 3.472             | 0.118 | 0.294             | 0.058                          | 0.468                            | 0.053                          |

### 实施例 27

按表 10 称量原料; 将原料充分混合均匀后置于刚玉坩埚中; 然后放入高温炉中, 通入 90%N<sub>2</sub>-10%H<sub>2</sub> 的混合气体, 升温至 1300℃, 保温 1h; 再升温至 1500℃, 并保温 4h 后自然冷却至室温。取出产物, 并将产物经破碎, 粉碎, 洗涤, 分级, 干燥工艺处理后, 即得到实施例 27 的发光材料。

表 10 实施例 27 的原料配比

| 实施<br>例 | 化学组成                                                                                                                              | 原料重量(g)           |       |                   |                                |                                  |                                |
|---------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|-------|-------------------|--------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
|         |                                                                                                                                   | SrCO <sub>3</sub> | MgO   | BaCO <sub>3</sub> | Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 27      | Mg <sub>0.294</sub> Sr <sub>2.352</sub> Ba <sub>0.294</sub> Tm <sub>0.03</sub><br>SiO <sub>3.015</sub> N <sub>1.333</sub> :0.03Eu | 3.472             | 0.118 | 0.580             | 0.058                          | 0.468                            | 0.053                          |

## 实施例 28

按表 11 称量原料；将原料充分混合均匀后置于刚玉坩埚中；然后放入高温炉中，通入 90%N<sub>2</sub>-10%H<sub>2</sub> 的混合气体，升温至 1300℃，保温 2h；再升温至 1500℃，并保温 5h 后自然冷却至室温。取出产物，并将产物经破碎，粉碎，洗涤，分级，干燥工艺处理后，即得到实施例 28 的发光材料。

表 11 实施例 28 的原料配比

| 实施<br>例 | 化学组成                                                                                                                              | 原料重量(g)           |                   |                   |                                |                                  |                                |
|---------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
|         |                                                                                                                                   | SrCO <sub>3</sub> | CaCO <sub>3</sub> | BaCO <sub>3</sub> | Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 28      | Ca <sub>0.294</sub> Sr <sub>2.352</sub> Ba <sub>0.294</sub> Tm <sub>0.03</sub><br>SiO <sub>3.015</sub> N <sub>1.333</sub> :0.03Eu | 3.472             | 0.294             | 0.580             | 0.058                          | 0.468                            | 0.053                          |

## 实施例 29

按表 12 称量原料；将原料充分混合均匀后置于刚玉坩埚中；然后放入高温炉中，通入 90%N<sub>2</sub>-10%H<sub>2</sub> 的混合气体，升温至 1100℃，保温 1h；再升温至 1400℃，并保温 8h 后自然冷却至室温。取出产物，并将产物经破碎，粉碎，洗涤，分级，干燥工艺处理后，即得到实施例 29 的发光材料。

表 12 实施例 29 的原料配比

| 实施<br>例 | 化学组成 | 原料重量(g)           |     |                   |                                |                                  |                                |
|---------|------|-------------------|-----|-------------------|--------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
|         |      | SrCO <sub>3</sub> | ZnO | BaCO <sub>3</sub> | Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |

|    |                                                                                                                       |       |       |       |       |       |       |
|----|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 29 | $\text{Zn}_{0.294}\text{Sr}_{2.352}\text{Ba}_{0.294}\text{Tm}_{0.03}\text{SiO}_{3.015}\text{N}_{1.333}:0.03\text{Eu}$ | 3.472 | 0.239 | 0.580 | 0.058 | 0.468 | 0.053 |
|----|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|

### 实施例 30

按表 13 称量原料；将原料充分混合均匀后置于刚玉坩埚中；然后放入高温炉中，通入 90%N<sub>2</sub>-10%H<sub>2</sub> 的混合气体，升温至 1300℃，保温 2h；再升温至 1450℃，并保温 7h 后自然冷却至室温。取出产物，并将产物经破碎，粉碎，洗涤，分级，干燥工艺处理后，即得到实施例 30 的发光材料。

表 13 实施例 30 的原料配比

| 实<br>施<br>例 | 化学组成                                                                                                                                   | 原料重量(g)           |       |                   |                   |                                |                                  |                                |
|-------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|-------|-------------------|-------------------|--------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
|             |                                                                                                                                        | SrCO <sub>3</sub> | MgO   | CaCO <sub>3</sub> | BaCO <sub>3</sub> | Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 30          | $\text{Mg}_{0.147}\text{Ca}_{0.294}\text{Sr}_{2.352}\text{Ba}_{0.147}\text{Tm}_{0.03}\text{SiO}_{3.015}\text{N}_{1.333}:0.03\text{Eu}$ | 3.472             | 0.059 | 0.294             | 0.290             | 0.058                          | 0.468                            | 0.053                          |

### 实施例 31-33

分别按表 14 称量原料，以 BaF<sub>2</sub> 作为助熔剂；将原料充分混合均匀后置于刚玉坩埚中；然后放入高温炉中，通入 90%N<sub>2</sub>-10%H<sub>2</sub> 的混合气体，升温至 1100℃，保温 1h；再升温至 1500℃，并保温 6h 后自然冷却至室温。取出产物，并将产物经破碎，粉碎，洗涤，分级，干燥工艺处理后，即得到实施例 31-33 的发光材料。

表 14 实施例 31-33 的原料配比

| 实<br>施<br>例 | 化学组成                                                                                                          | 原料重量(g)           |                                |                  |                                  |                                |                  |
|-------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|--------------------------------|------------------|----------------------------------|--------------------------------|------------------|
|             |                                                                                                               | SrCO <sub>3</sub> | Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub> | SiO <sub>2</sub> | α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | BaF <sub>2</sub> |
| 31          | $\text{Sr}_{2.94}\text{Tb}_{0.03}\text{SiO}_{4.655}\text{N}_{0.24}:0.03\text{Eu}, 0.5\text{wt}\%\text{BaF}_2$ | 4.340             | 0.056                          | 0.493            | 0.084                            | 0.053                          | 0.025            |
| 32          | $\text{Sr}_{2.94}\text{Tb}_{0.03}\text{SiO}_{4.655}\text{N}_{0.24}:$                                          | 4.340             | 0.056                          | 0.493            | 0.084                            | 0.053                          | 0.050            |

|    |                                                                                                                  |       |       |       |       |       |       |
|----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|    | 0.03Eu, 1 wt%BaF <sub>2</sub>                                                                                    |       |       |       |       |       |       |
| 33 | Sr <sub>2.94</sub> Tb <sub>0.03</sub> SiO <sub>4.655</sub> N <sub>0.24</sub> :<br>0.03Eu, 10 wt%BaF <sub>2</sub> | 4.340 | 0.056 | 0.493 | 0.084 | 0.053 | 0.503 |

### 实施例 34-36

分别按表 15 称量原料，以 NH<sub>4</sub>F 作为助熔剂；将原料充分混合均匀后置于刚玉坩埚中；然后放入高温炉中，通入 90%N<sub>2</sub>-10%H<sub>2</sub> 的混合气体，升温至 1200℃，保温 2h；再升温至 1550℃，并保温 4h 后自然冷却至室温。取出产物，并将产物经破碎，粉碎，洗涤，分级，干燥工艺处理后，即得到实施例 34-36 的发光材料。采用实施例 1 所述的方法测量并绘制实施例 35 样品的发射光谱和温度特性曲线（分别见图 9 和图 10）。对比实施例 35（图 9）和实施例 3 的发射光谱（图 7）可知，加入 1wt% NH<sub>4</sub>F 助熔剂，可进一步明显地提高发光强度。

表 15 实施例 34-36 的原料配比

| 实施<br>例 | 化学组成                                                                                                              | 原料重量(g)           |                                |                  |                                  |                                |                   |
|---------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|--------------------------------|------------------|----------------------------------|--------------------------------|-------------------|
|         |                                                                                                                   | SrCO <sub>3</sub> | Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub> | SiO <sub>2</sub> | α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | NH <sub>4</sub> F |
| 34      | Sr <sub>2.94</sub> Tb <sub>0.03</sub> SiO <sub>4.655</sub> N <sub>0.24</sub> :<br>0.03Eu, 0.5wt%NH <sub>4</sub> F | 4.340             | 0.056                          | 0.493            | 0.084                            | 0.053                          | 0.025             |
| 35      | Sr <sub>2.94</sub> Tb <sub>0.03</sub> SiO <sub>4.655</sub> N <sub>0.24</sub> :<br>0.03Eu, 1wt%NH <sub>4</sub> F   | 4.340             | 0.056                          | 0.493            | 0.084                            | 0.053                          | 0.050             |
| 36      | Sr <sub>2.94</sub> Tb <sub>0.03</sub> SiO <sub>4.655</sub> N <sub>0.24</sub> :<br>0.03Eu, 10wt%NH <sub>4</sub> F  | 4.340             | 0.056                          | 0.493            | 0.084                            | 0.053                          | 0.503             |

### 实施例 37-39

分别按表 16 称量原料，以 NH<sub>4</sub>Cl 作为助熔剂；将原料充分混合均匀后置于刚玉坩埚中；然后放入高温炉中，通入 90%N<sub>2</sub>-10%H<sub>2</sub> 的混合气体，升温至 1200℃，保温 1h；再升温至 1600℃，并保温 1h 后自然冷却至室温。取出产物，并将产物经破碎，粉碎，洗涤，分级，干燥工艺处理后，即得到实施例 37-39 的发光材料。

表 16 实施例 37-39 的原料配比

| 实施<br>例 | 化学组成                                                                                                               | 原料重量(g)           |                                |                  |                                  |                                |                    |
|---------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|--------------------------------|------------------|----------------------------------|--------------------------------|--------------------|
|         |                                                                                                                    | SrCO <sub>3</sub> | Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub> | SiO <sub>2</sub> | α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | NH <sub>4</sub> Cl |
| 37      | Sr <sub>2.94</sub> Tb <sub>0.03</sub> SiO <sub>4.655</sub> N <sub>0.24</sub> :<br>0.03Eu, 0.5wt%NH <sub>4</sub> Cl | 4.340             | 0.056                          | 0.493            | 0.084                            | 0.053                          | 0.025              |
| 38      | Sr <sub>2.94</sub> Tb <sub>0.03</sub> SiO <sub>4.655</sub> N <sub>0.24</sub> :<br>0.03Eu, 1wt%NH <sub>4</sub> Cl   | 4.340             | 0.056                          | 0.493            | 0.084                            | 0.053                          | 0.050              |
| 39      | Sr <sub>2.94</sub> Tb <sub>0.03</sub> SiO <sub>4.655</sub> N <sub>0.24</sub> :<br>0.03Eu, 10wt%NH <sub>4</sub> Cl  | 4.340             | 0.056                          | 0.493            | 0.084                            | 0.053                          | 0.503              |

## 实施例 40-45

分别称量按照表 17 的配比称量原料；将原料充分混合均匀后置于刚玉坩埚中；然后放入高温炉中，通入 90%N<sub>2</sub>-10%H<sub>2</sub> 的混合气体，升温至 1200℃，保温 2h；再升温至 1250℃，并保温 4h 后自然冷却至室温。取出产物，并将产物经破碎，粉碎，洗涤，分级，干燥工艺处理后，即得到实施例 40-45 的发光材料。

表 17 实施例 40-45 的原料配比

| 实施<br>例 | 化学组成                                                                                                | 原料重量(g)           |                                |                  |                                  |                                |
|---------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|--------------------------------|------------------|----------------------------------|--------------------------------|
|         |                                                                                                     | SrCO <sub>3</sub> | Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub> | SiO <sub>2</sub> | α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 40      | Sr <sub>1.94</sub> Tb <sub>0.02</sub> SiO <sub>2.015</sub> N <sub>1.333</sub> :0.02Eu               | 2.894             | 0.037                          | 0                | 0.468                            | 0.035                          |
| 41      | Sr <sub>1.94</sub> Tb <sub>0.02</sub> SiO <sub>3.95</sub> N <sub>0.04</sub> :0.02Eu                 | 2.894             | 0.037                          | 0.583            | 0.014                            | 0.035                          |
| 42      | Sr <sub>1.94</sub> Tb <sub>0.02</sub> SiO <sub>3.65</sub> N <sub>0.24</sub> :0.02Eu                 | 2.894             | 0.037                          | 0.493            | 0.084                            | 0.035                          |
| 43      | Sr <sub>1.94</sub> Tb <sub>0.02</sub> SiO <sub>3.29</sub> N <sub>0.48</sub> :0.02Eu                 | 2.894             | 0.037                          | 0.385            | 0.168                            | 0.035                          |
| 44      | Sr <sub>1.94</sub> Tb <sub>0.02</sub> Si <sub>1.05</sub> O <sub>2.01</sub> N <sub>1.4</sub> :0.02Eu | 2.894             | 0.037                          | 0                | 0.491                            | 0.035                          |
| 45      | Sr <sub>1.94</sub> Tb <sub>0.02</sub> Si <sub>1.2</sub> O <sub>2.01</sub> N <sub>1.6</sub> :0.02Eu  | 2.894             | 0.037                          | 0                | 0.561                            | 0.035                          |

## 实施例 46-49

分别按照表 18 的配比称量原料；将原料充分混合均匀后置于刚玉坩埚中；然后放入高温炉中，通入 90%N<sub>2</sub>-10%H<sub>2</sub> 的混合气体，升

温至 1200℃，保温 2h；再升温至 1350℃，并保温 2h 后自然冷却至室温。取出产物，并将产物经破碎，粉碎，洗涤，分级，干燥工艺处理后，即得到实施例 46-49 的发光材料。

表 18 实施例 46-49 的原料配比

| 实施<br>例 | 化学组成                                                                                   | 原料重量(g)           |                                |                                  |                                |
|---------|----------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|--------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
|         |                                                                                        | SrCO <sub>3</sub> | Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 46      | Sr <sub>1.979</sub> Tm <sub>0.02</sub> SiO <sub>2.01</sub> N <sub>1.333</sub> :0.001Eu | 2.922             | 0.039                          | 0.468                            | 0.002                          |
| 47      | Sr <sub>1.96</sub> Tm <sub>0.02</sub> SiO <sub>2.01</sub> N <sub>1.333</sub> :0.02Eu   | 2.894             | 0.039                          | 0.468                            | 0.035                          |
| 48      | Sr <sub>1.78</sub> Tm <sub>0.02</sub> SiO <sub>2.01</sub> N <sub>1.333</sub> :0.2Eu    | 2.628             | 0.039                          | 0.468                            | 0.352                          |
| 49      | Sr <sub>1.68</sub> Tm <sub>0.02</sub> SiO <sub>2.01</sub> N <sub>1.333</sub> :0.3Eu    | 2.480             | 0.039                          | 0.468                            | 0.528                          |

#### 实施例 50-55

分别按表 19 称量原料；将原料充分混合均匀后置于刚玉坩埚中；然后放入高温炉中，通入 90%N<sub>2</sub>-10%H<sub>2</sub> 的混合气体，升温至 1100℃，保温 3h；再升温至 1300℃，并保温 3h 后自然冷却至室温。取出产物，并将产物经破碎，粉碎，洗涤，分级，干燥工艺处理后，得到实施例 50-55 的发光材料。

表 19 实施例 50-55 的原料配比

| 实施<br>例 | 化学组成                                                                                                    | 原料重量(g)           |                                |                                |                                  |                                |
|---------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
|         |                                                                                                         | SrCO <sub>3</sub> | Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub> | Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 50      | Sr <sub>1.979</sub> Tb <sub>0.001</sub> SiO <sub>2.001</sub> N <sub>1.333</sub> :0.02Eu                 | 2.922             | 0.002                          | 0                              | 0.468                            | 0.035                          |
| 51      | Sr <sub>1.38</sub> Tb <sub>0.6</sub> SiO <sub>2.3</sub> N <sub>1.333</sub> :0.02Eu                      | 2.037             | 1.122                          | 0                              | 0.468                            | 0.035                          |
| 52      | Sr <sub>1.979</sub> Tm <sub>0.001</sub> SiO <sub>2.001</sub> N <sub>1.333</sub> :0.02Eu                 | 2.922             | 0                              | 0.002                          | 0.468                            | 0.035                          |
| 53      | Sr <sub>1.38</sub> Tm <sub>0.6</sub> SiO <sub>2.3</sub> N <sub>1.333</sub> :0.02Eu                      | 2.037             | 0                              | 1.158                          | 0.468                            | 0.035                          |
| 54      | Sr <sub>1.1</sub> Tm <sub>0.6</sub> SiO <sub>2.3</sub> N <sub>1.333</sub> :0.3Eu                        | 1.624             | 0                              | 1.158                          | 0.468                            | 0.528                          |
| 55      | Sr <sub>1.94</sub> Tb <sub>0.02</sub> Tm <sub>0.02</sub> SiO <sub>2.02</sub> N <sub>1.333</sub> :0.02Eu | 2.864             | 0.037                          | 0.039                          | 0.468                            | 0.035                          |

## 实施例 56-61

分别按表 20 称量原料; 将原料充分混合均匀后置于刚玉坩埚中; 然后放入高温炉中, 通入 90%N<sub>2</sub>-10%H<sub>2</sub> 的混合气体, 升温至 1150℃, 保温 1h; 再升温至 1350℃, 并保温 3h 后自然冷却至室温。取出产物, 并将产物经破碎, 粉碎, 洗涤, 分级, 干燥工艺处理后, 即得到实施例 56-61 的发光材料。

表 20 实施例 56-61 的原料配比

| 实施<br>例 | 化学组成                                                                                | 原料重量(g)           |                                |                  |                                  |                                |
|---------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|--------------------------------|------------------|----------------------------------|--------------------------------|
|         |                                                                                     | SrCO <sub>3</sub> | Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub> | SiO <sub>2</sub> | α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 56      | Sr <sub>2</sub> Tb <sub>0.02</sub> SiO <sub>2.05</sub> N <sub>1.333</sub> :0.02Eu   | 2.953             | 0.037                          | 0                | 0.468                            | 0.035                          |
| 57      | Sr <sub>2.1</sub> Tb <sub>0.02</sub> SiO <sub>2.15</sub> N <sub>1.333</sub> :0.02Eu | 3.100             | 0.037                          | 0                | 0.468                            | 0.035                          |
| 58      | Sr <sub>2.2</sub> Tb <sub>0.02</sub> SiO <sub>2.25</sub> N <sub>1.333</sub> :0.02Eu | 3.248             | 0.037                          | 0                | 0.468                            | 0.035                          |
| 59      | Sr <sub>2</sub> Tb <sub>0.02</sub> SiO <sub>3.99</sub> N <sub>0.04</sub> :0.02Eu    | 2.953             | 0.037                          | 0.583            | 0.014                            | 0.035                          |
| 60      | Sr <sub>2.1</sub> Tb <sub>0.02</sub> SiO <sub>4.09</sub> N <sub>0.04</sub> :0.02Eu  | 3.100             | 0.037                          | 0.583            | 0.014                            | 0.035                          |
| 61      | Sr <sub>2.2</sub> Tb <sub>0.02</sub> SiO <sub>4.19</sub> N <sub>0.04</sub> :0.02Eu  | 3.248             | 0.037                          | 0.583            | 0.014                            | 0.035                          |

## 实施例 62

按表 21 称量原料; 将原料充分混合均匀后置于刚玉坩埚中; 然后放入高温炉中, 通入 90%N<sub>2</sub>-10%H<sub>2</sub> 的混合气体, 升温至 1200℃, 保温 2h; 再升温至 1300℃, 并保温 4h 后自然冷却至室温。取出产物, 并将产物经破碎, 粉碎, 洗涤, 分级, 干燥工艺处理后, 即得到实施例 62 的发光材料。

表 21 实施例 62 的原料配比

| 实施<br>例 | 化学组成 | 原料重量(g)           |     |                                |                  |                                  |                                |
|---------|------|-------------------|-----|--------------------------------|------------------|----------------------------------|--------------------------------|
|         |      | SrCO <sub>3</sub> | MgO | Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |

|    |                                                                                                           |       |       |       |       |       |       |
|----|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 62 | $\text{Sr}_{1.911}\text{Mg}_{0.049}\text{Tm}_{0.02}\text{SiO}_{3.65}$<br>$\text{N}_{0.24}; 0.02\text{Eu}$ | 2.821 | 0.020 | 0.039 | 0.493 | 0.084 | 0.035 |
|----|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|

### 实施例 63

按表 22 称量原料；将原料充分混合均匀后置于刚玉坩埚中；然后放入高温炉中，通入 90%N<sub>2</sub>-10%H<sub>2</sub> 的混合气体，升温至 1200℃，保温 1h；再升温至 1400℃，并保温 1h 后自然冷却至室温。取出产物，并将产物经破碎，粉碎，洗涤，分级，干燥工艺处理后，即得到实施例 63 的发光材料。

表 22 实施例 63 的原料配比

| 实施<br>例 | 化学组成                                                                                                      | 原料重量(g)           |                   |                                |                  |                                  |                                |
|---------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|-------------------|--------------------------------|------------------|----------------------------------|--------------------------------|
|         |                                                                                                           | SrCO <sub>3</sub> | CaCO <sub>3</sub> | Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 63      | $\text{Ca}_{0.196}\text{Sr}_{1.764}\text{Tm}_{0.02}\text{SiO}_{3.65}$<br>$\text{N}_{0.24}; 0.02\text{Eu}$ | 2.604             | 0.196             | 0.039                          | 0.493            | 0.084                            | 0.035                          |

### 实施例 64

按表 23 称量原料；将原料充分混合均匀后置于刚玉坩埚中；然后放入高温炉中，通入 90%N<sub>2</sub>-10%H<sub>2</sub> 的混合气体，升温至 1200℃，保温 1h；再升温至 1400℃，并保温 2h 后自然冷却至室温。取出产物，并将产物经破碎，粉碎，洗涤，分级，干燥工艺处理后，即得到实施例 64 的发光材料。

表 23 实施例 64 的原料配比

| 实施<br>例 | 化学组成                                                                                                      | 原料重量(g)           |                   |                                |                  |                                  |                                |
|---------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|-------------------|--------------------------------|------------------|----------------------------------|--------------------------------|
|         |                                                                                                           | SrCO <sub>3</sub> | BaCO <sub>3</sub> | Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 64      | $\text{Sr}_{1.568}\text{Ba}_{0.392}\text{Tm}_{0.02}\text{SiO}_{3.65}$<br>$\text{N}_{0.24}; 0.02\text{Eu}$ | 2.315             | 0.774             | 0.039                          | 0.493            | 0.084                            | 0.035                          |

### 实施例 65

按表 24 称量原料；将原料充分混合均匀后置于刚玉坩埚中；然

后放入高温炉中，通入90%N<sub>2</sub>-10%H<sub>2</sub>的混合气体，升温至1100℃，保温1h；再升温至1350℃，并保温2h后自然冷却至室温。取出产物，并将产物经破碎，粉碎，洗涤，分级，干燥工艺处理后，即得到实施例65的发光材料。

表 24 实施例 65 的原料配比

| 实施例 | 化学组成                                                                                                     | 原料重量(g)           |       |                                |                  |                                  |                                |
|-----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|-------|--------------------------------|------------------|----------------------------------|--------------------------------|
|     |                                                                                                          | SrCO <sub>3</sub> | ZnO   | Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 65  | Zn <sub>0.588</sub> Sr <sub>1.372</sub> Tm <sub>0.02</sub> SiO <sub>3.65</sub> N <sub>0.24</sub> :0.02Eu | 2.025             | 0.479 | 0.039                          | 0.493            | 0.084                            | 0.035                          |

实施例 66

按表 25 称量原料；将原料充分混合均匀后置于刚玉坩锅中；然后放入高温炉中，通入90%N<sub>2</sub>-10%H<sub>2</sub>的混合气体，升温至1100℃，保温1h；再升温至1300℃，并保温3h后自然冷却至室温。取出产物，并将产物经破碎，粉碎，洗涤，分级，干燥工艺处理后，即得到实施例66的发光材料。

表 25 实施例 66 的原料配比

| 实施例 | 化学组成                                                                                                                          | 原料重量(g)           |       |                   |                                |                                  |                                |
|-----|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|-------|-------------------|--------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
|     |                                                                                                                               | SrCO <sub>3</sub> | MgO   | CaCO <sub>3</sub> | Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 66  | Mg <sub>0.196</sub> Ca <sub>0.196</sub> Sr <sub>1.568</sub> Tm <sub>0.02</sub> SiO <sub>2.01</sub> N <sub>1.333</sub> :0.02Eu | 2.315             | 0.079 | 0.196             | 0.039                          | 0.468                            | 0.035                          |

实施例 67

按表 26 称量原料；将原料充分混合均匀后置于刚玉坩锅中；然后放入高温炉中，通入90%N<sub>2</sub>-10%H<sub>2</sub>的混合气体，升温至1100℃，保温1h；再升温至1300℃，并保温4h后自然冷却至室温。取出产物，并将产物经破碎，粉碎，洗涤，分级，干燥工艺处理后，即得到实施

例 67 的发光材料。

表 26 实施例 67 的原料配比

| 实施<br>例 | 化学组成                                                                                                                             | 原料重量(g)           |       |                   |                                |                                  |                                |
|---------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|-------|-------------------|--------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
|         |                                                                                                                                  | SrCO <sub>3</sub> | MgO   | BaCO <sub>3</sub> | Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 67      | Mg <sub>0.196</sub> Sr <sub>1.568</sub> Ba <sub>0.196</sub> Tm <sub>0.02</sub><br>SiO <sub>2.01</sub> N <sub>1.333</sub> :0.02Eu | 2.315             | 0.079 | 0.387             | 0.039                          | 0.468                            | 0.035                          |

#### 实施例 68

按表 27 称量原料；将原料充分混合均匀后置于刚玉坩埚中；然后放入高温炉中，通入 90%N<sub>2</sub>-10%H<sub>2</sub> 的混合气体，升温至 1100℃，保温 1h；再升温至 1250℃，并保温 7h 后自然冷却至室温。取出产物，并将产物经破碎，粉碎，洗涤，分级，干燥工艺处理后，即得到实施例 68 的发光材料。

表 27 实施例 68 的原料配比

| 实施<br>例 | 化学组成                                                                                                                             | 原料重量(g)           |                   |                   |                                |                                  |                                |
|---------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
|         |                                                                                                                                  | SrCO <sub>3</sub> | CaCO <sub>3</sub> | BaCO <sub>3</sub> | Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 68      | Ca <sub>0.196</sub> Sr <sub>1.568</sub> Ba <sub>0.196</sub> Tm <sub>0.02</sub><br>SiO <sub>2.01</sub> N <sub>1.333</sub> :0.02Eu | 2.315             | 0.196             | 0.387             | 0.039                          | 0.468                            | 0.035                          |

#### 实施例 69

按表 28 称量原料；将原料充分混合均匀后置于刚玉坩埚中；然后放入高温炉中，通入 90%N<sub>2</sub>-10%H<sub>2</sub> 的混合气体，升温至 1100℃，保温 1h；再升温至 1300℃，并保温 5h 后自然冷却至室温。取出产物，并将产物经破碎，粉碎，洗涤，分级，干燥工艺处理后，即得到实施例 69 的发光材料。

表 28 实施例 69 的原料配比

| 实施 | 化学组成 | 原料重量(g) |
|----|------|---------|
|----|------|---------|

| 例  |                                                                                                                               | SrCO <sub>3</sub> | ZnO   | BaCO <sub>3</sub> | Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | $\alpha$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|----|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|-------|-------------------|--------------------------------|------------------------------------------|--------------------------------|
| 69 | Zn <sub>0.196</sub> Sr <sub>1.568</sub> Ba <sub>0.196</sub> Tm <sub>0.02</sub> SiO <sub>2.01</sub> N <sub>1.333</sub> :0.02Eu | 2.315             | 0.160 | 0.387             | 0.039                          | 0.468                                    | 0.035                          |

### 实施例 70

按表 29 称量原料；将原料充分混合均匀后置于刚玉坩埚中；然后放入高温炉中，通入 90%N<sub>2</sub>-10%H<sub>2</sub> 的混合气体，升温至 1100℃，保温 1h；再升温至 1300℃，并保温 6h 后自然冷却至室温。取出产物，并将产物经破碎，粉碎，洗涤，分级，干燥工艺处理后，即得到实施例 70 的发光材料。

表 29 实施例 70 的原料配比

| 实<br>施<br>例 | 化学组成                                                                                                                                                          | 原料重量(g)           |       |                   |                   |                                |                                          |                                |
|-------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|-------|-------------------|-------------------|--------------------------------|------------------------------------------|--------------------------------|
|             |                                                                                                                                                               | SrCO <sub>3</sub> | MgO   | CaCO <sub>3</sub> | BaCO <sub>3</sub> | Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | $\alpha$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 70          | Mg <sub>0.098</sub> Ca <sub>0.196</sub> Sr <sub>1.568</sub> Ba <sub>0.098</sub> Tm <sub>0.0</sub> <sub>2</sub> SiO <sub>2.01</sub> N <sub>1.333</sub> :0.02Eu | 2.315             | 0.039 | 0.196             | 0.193             | 0.039                          | 0.468                                    | 0.035                          |

### 实施例 71-73

分别按表 30 称量原料，以 BaF<sub>2</sub> 作为助熔剂；将原料充分混合均匀后置于刚玉坩埚中；然后放入高温炉中，通入 90%N<sub>2</sub>-10%H<sub>2</sub> 的混合气体，升温至 1100℃，保温 1h；再升温至 1250℃，并保温 8h 后自然冷却至室温。取出产物，并将产物经破碎，粉碎，洗涤，分级，干燥工艺处理后，即得到实施例 71-73 的发光材料。

表 30 实施例 71-73 的原料配比

| 实<br>施<br>例 | 化学组成 | 原料重量(g)           |                                |                  |                                          |                                |                  |
|-------------|------|-------------------|--------------------------------|------------------|------------------------------------------|--------------------------------|------------------|
|             |      | SrCO <sub>3</sub> | Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub> | SiO <sub>2</sub> | $\alpha$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | BaF <sub>2</sub> |

|    |                                                                                                       |       |       |       |       |       |       |
|----|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 71 | $\text{Sr}_{1.96}\text{Tb}_{0.02}\text{SiO}_{3.65}\text{N}_{0.24}:$<br>0.02Eu, 0.5wt%BaF <sub>2</sub> | 2.894 | 0.037 | 0.493 | 0.084 | 0.035 | 0.018 |
| 72 | $\text{Sr}_{1.96}\text{Tb}_{0.02}\text{SiO}_{3.65}\text{N}_{0.24}:$<br>0.02Eu, 1wt%BaF <sub>2</sub>   | 2.894 | 0.037 | 0.493 | 0.084 | 0.035 | 0.035 |
| 73 | $\text{Sr}_{1.96}\text{Tb}_{0.02}\text{SiO}_{3.65}\text{N}_{0.24}:$<br>0.02Eu, 10wt%BaF <sub>2</sub>  | 2.894 | 0.037 | 0.493 | 0.084 | 0.035 | 0.354 |

#### 实施例 74-76

分别按表 31 称量原料, 以  $\text{NH}_4\text{F}$  作为助熔剂; 将原料充分混合均匀后置于刚玉坩埚中; 然后放入高温炉中, 通入 90% $\text{N}_2$ -10% $\text{H}_2$  的混合气体, 升温至 1100℃, 保温 2h; 再升温至 1300℃, 并保温 6h 后自然冷却至室温。取出产物, 并将产物经破碎, 粉碎, 洗涤, 分级, 干燥工艺处理后, 即得到实施例 74-76 的发光材料。

表 31 实施例 74-76 的原料配比

| 实施<br>例 | 化学组成                                                                                                        | 原料重量(g)         |                         |                |                                |                         |                       |
|---------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|-------------------------|----------------|--------------------------------|-------------------------|-----------------------|
|         |                                                                                                             | $\text{SrCO}_3$ | $\text{Tb}_4\text{O}_7$ | $\text{SiO}_2$ | $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ | $\text{Eu}_2\text{O}_3$ | $\text{NH}_4\text{F}$ |
| 74      | $\text{Sr}_{1.96}\text{Tb}_{0.02}\text{SiO}_{3.65}\text{N}_{0.24}:$<br>0.02Eu, 0.5wt% $\text{NH}_4\text{F}$ | 2.894           | 0.037                   | 0.493          | 0.084                          | 0.035                   | 0.018                 |
| 75      | $\text{Sr}_{1.96}\text{Tb}_{0.02}\text{SiO}_{3.65}\text{N}_{0.24}:$<br>0.02Eu, 1wt% $\text{NH}_4\text{F}$   | 2.894           | 0.037                   | 0.493          | 0.084                          | 0.035                   | 0.035                 |
| 76      | $\text{Sr}_{1.96}\text{Tb}_{0.02}\text{SiO}_{3.65}\text{N}_{0.24}:$<br>0.02Eu, 10wt% $\text{NH}_4\text{F}$  | 2.894           | 0.037                   | 0.493          | 0.084                          | 0.035                   | 0.354                 |

#### 实施例 77-79

分别按表 32 称量原料, 以  $\text{NH}_4\text{Cl}$  作为助熔剂; 将原料充分混合均匀后置于刚玉坩埚中; 然后放入高温炉中, 通入 90% $\text{N}_2$ -10% $\text{H}_2$  的混合气体, 升温至 1200℃, 保温 2h; 再升温至 1250℃, 并保温 4h 后自然冷却至室温。取出产物, 并将产物经破碎, 粉碎, 洗涤, 分级, 干燥工艺处理后, 即得到实施例 77-79 的发光材料。

表 32 实施例 77-79 的原料配比

| 实施<br>例 | 化学组成                                                                                                              | 原料重量(g)           |                                |                  |                                  |                                |                    |
|---------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|--------------------------------|------------------|----------------------------------|--------------------------------|--------------------|
|         |                                                                                                                   | SrCO <sub>3</sub> | Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub> | SiO <sub>2</sub> | α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | NH <sub>4</sub> Cl |
| 77      | Sr <sub>1.96</sub> Tb <sub>0.02</sub> SiO <sub>3.65</sub> N <sub>0.24</sub> :<br>0.02Eu, 0.5wt%NH <sub>4</sub> Cl | 2.894             | 0.037                          | 0.493            | 0.084                            | 0.035                          | 0.018              |
| 78      | Sr <sub>1.96</sub> Tb <sub>0.02</sub> SiO <sub>3.65</sub> N <sub>0.24</sub> :<br>0.02Eu, 1wt%NH <sub>4</sub> Cl   | 2.894             | 0.037                          | 0.493            | 0.084                            | 0.035                          | 0.035              |
| 79      | Sr <sub>1.96</sub> Tb <sub>0.02</sub> SiO <sub>3.65</sub> N <sub>0.24</sub> :<br>0.02Eu, 10wt%NH <sub>4</sub> Cl  | 2.894             | 0.037                          | 0.493            | 0.084                            | 0.035                          | 0.354              |

### 实施例 80-82

分别按表 33 称量原料，以 LiF 作为助熔剂；将原料充分混合均匀后置于刚玉坩埚中；然后放入高温炉中，通入 90%N<sub>2</sub>-10%H<sub>2</sub> 的混合气体，升温至 1100℃，保温 2h；再升温至 1550℃，并保温 3h 后自然冷却至室温。取出产物，并将产物经破碎，粉碎，洗涤，分级，干燥工艺处理后，即得到实施例 80-82 的发光材料。

表 33 实施例 80-82 的原料配比

| 实施<br>例 | 化学组成                                                                                                | 原料重量(g)           |                                |                  |                                  |                                |       |
|---------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|--------------------------------|------------------|----------------------------------|--------------------------------|-------|
|         |                                                                                                     | SrCO <sub>3</sub> | Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub> | SiO <sub>2</sub> | α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | LiF   |
| 80      | Sr <sub>2.94</sub> Tb <sub>0.03</sub> SiO <sub>4.655</sub> N <sub>0.24</sub> :<br>0.03Eu, 0.5wt%LiF | 4.340             | 0.056                          | 0.493            | 0.084                            | 0.053                          | 0.025 |
| 81      | Sr <sub>2.94</sub> Tb <sub>0.03</sub> SiO <sub>4.655</sub> N <sub>0.24</sub> :<br>0.03Eu, 1 wt%LiF  | 4.340             | 0.056                          | 0.493            | 0.084                            | 0.053                          | 0.050 |
| 82      | Sr <sub>2.94</sub> Tb <sub>0.03</sub> SiO <sub>4.655</sub> N <sub>0.24</sub> :<br>0.03Eu, 10 wt%LiF | 4.340             | 0.056                          | 0.493            | 0.084                            | 0.053                          | 0.503 |

### 实施例 83-85

分别按表 34 称量原料，以 LiF 作为助熔剂；将原料充分混合均匀后置于刚玉坩埚中；然后放入高温炉中，通入 90%N<sub>2</sub>-10%H<sub>2</sub> 的混合气体，升温至 1200℃，保温 2h；再升温至 1300℃，并保温 4h 后自然冷却至室温。取出产物，并将产物经破碎，粉碎，洗涤，分级，干燥工艺处理后，即得到实施例 83-85 的发光材料。

表 34 实施例 83-85 的原料配比

| 实施<br>例 | 化学组成                                                                                               | 原料重量(g)           |                                |                  |                                          |                                |       |
|---------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|--------------------------------|------------------|------------------------------------------|--------------------------------|-------|
|         |                                                                                                    | SrCO <sub>3</sub> | Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub> | SiO <sub>2</sub> | $\alpha$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | LiF   |
| 83      | Sr <sub>1.96</sub> Tb <sub>0.02</sub> SiO <sub>3.65</sub> N <sub>0.24</sub> :<br>0.02Eu, 0.5wt%LiF | 2.894             | 0.037                          | 0.493            | 0.084                                    | 0.035                          | 0.018 |
| 84      | Sr <sub>1.96</sub> Tb <sub>0.02</sub> SiO <sub>3.65</sub> N <sub>0.24</sub> :<br>0.02Eu, 1wt%LiF   | 2.894             | 0.037                          | 0.493            | 0.084                                    | 0.035                          | 0.035 |
| 85      | Sr <sub>1.96</sub> Tb <sub>0.02</sub> SiO <sub>3.65</sub> N <sub>0.24</sub> :<br>0.02Eu, 10wt%LiF  | 2.894             | 0.037                          | 0.493            | 0.084                                    | 0.035                          | 0.354 |

### 实施例 86 LED 光源的制造

将实施例 1 的发光材料,按照发光材料:硅树脂 A 胶:硅树脂 B 胶=1: 1.5: 3 的比例分别称量实施例 1 的发光材料,硅树脂 A 胶和硅树脂 B 胶,将三者充分混合均匀,脱泡后点在商用 457nm 蓝光 LED 芯片上,然后在 150℃下烘干 30min,即完成 LED 光源的制造,其发光光谱见图 5,采用杭州晶飞有限公司生产的 LED 及电光源测试系统测试其光电数据,见表 35。

### 比较例 2 LED 光源的制造

将比较例 1 的发光材料,按照发光材料:硅树脂 A 胶:硅树脂 B 胶=1: 1.5: 3 的比例分别称量实施例 1 的发光材料,硅树脂 A 胶和硅树脂 B 胶,将三者充分混合均匀,脱泡后点在商用 457nm 蓝光 LED 芯片上,然后在 150℃下烘干 30min,即完成 LED 光源的制造,其发光光谱见图 6。采用杭州晶飞有限公司生产的 LED 及电光源测试系统测试其光电数据,见表 35。

表 35 LED 光源的光电测试数据

| 编号 | IF | VF | 光通量 | 色坐标 | 色温 | 显色 | 发光效 |
|----|----|----|-----|-----|----|----|-----|
|----|----|----|-----|-----|----|----|-----|

|        | (mA) | (V)  | (lm) | (CIE1931)       | (K)  | 指数   | 率<br>(lm/W) |
|--------|------|------|------|-----------------|------|------|-------------|
| 实施例 86 | 20   | 3.04 | 6.08 | (0.4634,0.3787) | 2398 | 31.6 | 100         |
| 比较例 2  | 20   | 3.08 | 4.16 | (0.4888,0.3117) | 2351 | 26.9 | 67.5        |

从表 35 LED 光源的光电测试数据可以看出，实施例 86 的光通量、显色指数和发光效率均明显高于比较例 2 的测试数据。由于实施例 86 采用的是本实施例 1 的发光材料，而比较例 2 采用的是比较例 1 的发光材料，且其它条件相同，因此本发明具有明显的有益效果。

虽然已经通过本发明的优选实施方案说明了本发明，应指出的是，权利要求书的范畴不应该为这些实施例中阐述的优选实施方案所限制，而应该是给出与描述总体上一致的最广泛的解释。

## 权利要求书

1. 一种氮氧化物发光材料，其中，所述氮氧化物发光材料的化学组成为： $M1_a M2_b Si_c O_d N_e : x Eu^{2+}$ ，其中 M1 为 Mg、Ca、Sr、Ba 和 Zn 元素中的一种或两种或两种以上组合；M2 为 Tb 和 Tm 元素的一种或两种组合；a、b、c、d、e 和 x 为原子的摩尔系数，并且  $1 \leq a \leq 4$ ， $0.001 \leq b \leq 0.6$ ， $0.8 \leq c \leq 1.2$ ， $0 < d \leq 6$ ， $0 < e < 2$ ， $0.001 \leq x \leq 0.3$ 。
2. 根据权利要求 1 所述的氮氧化物发光材料，其中， $1.1 \leq a < 2.3$ ， $0.001 \leq b \leq 0.3$ ， $0.8 \leq c \leq 1.2$ ， $1 \leq d \leq 5$ ， $0.02 \leq e \leq 1.6$ ， $0.005 \leq x \leq 0.2$ 。
3. 根据权利要求 1 所述的氮氧化物发光材料，其中， $2.3 \leq a \leq 3.5$ ， $0.001 \leq b \leq 0.3$ ， $0.8 \leq c \leq 1.2$ ， $1 \leq d \leq 6$ ， $0.02 \leq e \leq 1.6$ ， $0.005 \leq x \leq 0.2$ 。
4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的氮氧化物发光材料，其中，元素 M1 包括 Sr。
5. 根据权利要求 4 所述的氮氧化物发光材料，其中，Sr 占元素 M1 的摩尔百分比为 50% 至 100%。
6. 根据权利要求 4 所述的氮氧化物发光材料，其中，Sr 占元素 M1 的摩尔百分比为 70% 至 100%。
7. 根据权利要求 4 所述的氮氧化物发光材料，其中，元素 M1 为 Sr。
8. 一种权利要求 1 至 7 中任一项所述的氮氧化物发光材料的制备方法，其中，采用高温固相合成方法，在还原性气氛中高温焙烧原料，得到所述发光材料；所述原料至少包含 M1、M2、Si、O、N 和 Eu 元素；并且所述 M1 是 Mg、Ca、Sr、Ba 和 Zn 元素的一种或两种或两种以上组合，所述 M2 是 Tb 和 Tm 元素的一种或两种组合。
9. 根据权利要求 8 所述的方法，其中，在所述高温焙烧之后还包括将破碎、粉碎、洗涤、分级和/或干燥工艺处理的步骤。
10. 根据权利要求 8 所述的制备方法，其中，元素 M1 和 M2 以碳酸盐、氧化物、氢氧化物、硝酸盐、草酸盐中任意一种或两种或两种以上形式存在。
11. 根据权利要求 8 至 10 中任一项所述的制备方法，元素 Si 以  $SiO_2$ 、 $H_2SiO_3$ 、

$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  和  $\text{Si}(\text{NH}_2)_2$  中的一种或两种或两种以上形式存在，并且至少有一种原料同时含有 Si 和 N 元素。

12. 根据权利要求 8 至 10 中任一项所述的制备方法，Eu 以碳酸铕、氧化铕、氢氧化铕和硝酸铕中任意一种或两种或两种以上形式存在。

13. 根据权利要求 11 所述的制备方法，其中，所述  $\text{Si}_3\text{N}_4$  为  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  和无定型氮化硅中的一种或两种或两种以上组合。

14. 根据权利要求 8 至 10 中任一项所述的制备方法，其中，所述高温焙烧的焙烧温度为  $1100\sim 1600^\circ\text{C}$ ，焙烧时间为 2~9h。

15. 根据权利要求 8 至 10 中任一项所述的制备方法，其中，所述还原性气氛为选自由氮气与氢气的混合气、一氧化碳、氨气和甲烷组成的组中的任一种气氛或多种气氛的组合。

16. 根据权利要求 8 所述的制备方法，其中，所述高温固相合成方法使用助熔剂进行。

17. 根据权利要求 8 至 10 中任一项所述的制备方法，其中，所述助熔剂选自碱土金属卤化物、碱金属卤化物、氟化铵和氯化铵中的一种或两种或两种以上组合。

18. 根据权利要求 17 所述的制备方法，其中，所述助熔剂的重量不超过所述原料的总重量的 10%。

19. 一种荧光粉，所述荧光粉由权利要求 1 至 7 中任一项所述的氮氧化物发光材料或者权利要求 18 中任一项所述的制备方法制备的氮氧化物发光材料。

20. 一种 LED 光源，其中，所述光源使用权利要求 19 所述的荧光粉。

21 根据权利要求 20 所述的 LED 光源，其中，所述 LED 光源的 LED 芯片为紫外光、近紫外光和蓝光 LED 芯片中的任意一种。

22. 权利要求 1 至 7 中任一项所述的氮氧化物发光材料或者权利要求 8 至 18 中任一项所述的制备方法制备的氮氧化物发光材料在制造光源中的用途。

23. 如权利要求 22 所述的用途，其中所述荧光粉用于 LED 光源。