



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104342128 A

(43) 申请公布日 2015. 02. 11

(21) 申请号 201310346812. 7

(22) 申请日 2013. 08. 09

(71) 申请人 海洋王照明科技股份有限公司

地址 518000 广东省深圳市南山区南海大道
海王大厦 A 座 22 层

申请人 深圳市海洋王照明技术有限公司
深圳市海洋王照明工程有限公司

(72) 发明人 周明杰 陈吉星 王平 钟铁涛

(74) 专利代理机构 广州三环专利代理有限公司
44202

代理人 郝传鑫 熊永强

(51) Int. Cl.

C09K 11/64 (2006. 01)

H01L 51/54 (2006. 01)

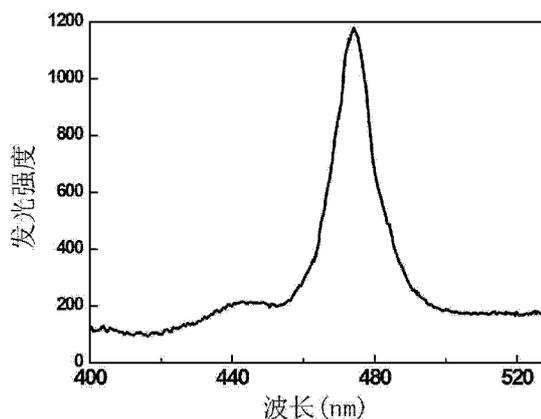
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种铥掺杂硫代铝硅酸盐上转换发光材料及其制备方法和有机发光二极管

(57) 摘要

本发明提供了一种铥掺杂硫代铝硅酸盐上转换发光材料,其化学式为 $A_m B_{1-m-x} Al_2 Si_2 S_8 : x Tm^{3+}$, 其中, A 和 B 选自 Mg, Ca, Sr 和 Ba 中的任意两种, $0.1 \leq m \leq 0.9, 0.01 \leq x \leq 0.05$ 。该铥掺杂硫代铝硅酸盐上转换发光材料可由红外至绿光的长波辐射激发,在 475nm 波长区由 Tm^{3+} 离子 ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ 的跃迁辐射形成发射峰,可作为蓝光发光材料。本发明还提供了该铥掺杂硫代铝硅酸盐上转换发光材料的制备方法以及使用该铥掺杂硫代铝硅酸盐上转换发光材料的有机发光二极管。



1. 一种铥掺杂硫代铝硅酸盐上转换发光材料,其特征在于,其化学式为 $A_m B_{1-m-x} Al_2 Si_2 S_8 : x Tm^{3+}$,其中,A和B选自Mg,Ca,Sr和Ba中的任意两种, $0.1 \leq m \leq 0.9$, $0.01 \leq x \leq 0.05$ 。

2. 如权利要求1所述的铥掺杂硫代铝硅酸盐上转换发光材料,其特征在于,所述 $0.2 \leq m \leq 0.5$,所述x为0.03。

3. 一种铥掺杂硫代铝硅酸盐上转换发光材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 按摩尔比 $m : (1-m-x) : 1 : 2 : 0.5x$ 称取AS,BS, $Al_2 S_3$,SiS和 $Tm_2 S_3$ 粉体,其中,A和B选自Mg,Ca,Sr和Ba中的任意两种, $0.1 \leq m \leq 0.9$, $0.01 \leq x \leq 0.05$;

(2) 将步骤(1)称取的粉体混合研磨20~60分钟,得到均匀的粉料前驱体;

(3) 将步骤(2)所得前驱体在800~1000℃下灼烧0.5~5小时,之后降温到100~500℃,保温0.5~3小时,然后随炉冷却至室温,得到铥掺杂硫代铝硅酸盐上转换发光材料,其化学式为 $A_m B_{1-m-x} Al_2 Si_2 S_8 : x Tm^{3+}$,其中,A和B选自Mg,Ca,Sr和Ba中的任意两种, $0.1 \leq m \leq 0.9$, $0.01 \leq x \leq 0.05$ 。

4. 如权利要求3所述的铥掺杂硫代铝硅酸盐上转换发光材料的制备方法,其特征在于,所述 $0.2 \leq m \leq 0.5$,所述x为0.03。

5. 如权利要求3所述的铥掺杂硫代铝硅酸盐上转换发光材料的制备方法,其特征在于,将步骤(1)称取的粉体在刚玉研钵中混合研磨。

6. 如权利要求3所述的铥掺杂硫代铝硅酸盐上转换发光材料的制备方法,其特征在于,所述研磨时间为40分钟。

7. 如权利要求3所述的铥掺杂硫代铝硅酸盐上转换发光材料的制备方法,其特征在于,步骤(3)中所述前驱体在950℃下灼烧3小时。

8. 如权利要求3所述的铥掺杂硫代铝硅酸盐上转换发光材料的制备方法,其特征在于,将所述前驱体在950℃下灼烧3小时,之后冷却到250℃,再保温2小时,然后随炉冷却至室温,得到铥掺杂硫代铝硅酸盐上转换发光材料。

9. 如权利要求3所述的铥掺杂硫代铝硅酸盐上转换发光材料的制备方法,其特征在于,步骤(3)进一步包括,将随炉冷却至室温后得到的块状铥掺杂硫代铝硅酸盐上转换发光材料粉碎,得到粉体目标产物。

10. 一种有机发光二极管,该有机发光二极管包括依次层叠的基板、阴极、有机发光层、透明阳极以及透明封装层,其特征在于,所述透明封装层中分散有铥掺杂硫代铝硅酸盐上转换发光材料,其化学式为 $A_m B_{1-m-x} Al_2 Si_2 S_8 : x Tm^{3+}$,其中,A和B选自Mg,Ca,Sr和Ba中的任意两种, $0.1 \leq m \leq 0.9$, $0.01 \leq x \leq 0.05$ 。

一种铥掺杂硫代铝硅酸盐上转换发光材料及其制备方法和有机发光二极管

技术领域

[0001] 本发明属于半导体光电材料领域,具体涉及一种铥掺杂硫代铝硅酸盐上转换发光材料及其制备方法和有机发光二极管。

背景技术

[0002] 有机发光二极管(OLED)是一种以有机材料为发光材料,能把施加的电能转化为光能的能量转化装置。它具有超轻薄、自发光、响应快、低功耗等突出性能,在显示、照明等领域有着极为广泛的应用前景。但由于目前得到稳定高效的 OLED 蓝光材料比较困难,极大的限制了白光 OLED 器件及光源行业的发展。

[0003] 上转换荧光材料能够在长波(如红外)辐射激发下发射出可见光,甚至紫外光,在光纤通讯技术、纤维放大器、三维立体显示、生物分子荧光标识、红外辐射探测等领域具有广泛的应用前景。但是,可由红外,红绿光等长波辐射激发出蓝光发射的铥掺杂硫代铝硅酸盐上转换发光材料,仍鲜见报道。

发明内容

[0004] 为解决上述现有技术的问题,本发明提供了一种铥掺杂硫代铝硅酸盐上转换发光材料及其制备方法和有机发光二极管。本发明提供的铥掺杂硫代铝硅酸盐上转换发光材料可由红绿光长波辐射激发出蓝光短波发光,从而弥补目前蓝光发光材料的不足。

[0005] 第一方面,本发明提供了一种铥掺杂硫代铝硅酸盐上转换发光材料,其化学式为 $A_m B_{1-m-x} Al_2 Si_2 S_8 : x Tm^{3+}$,其中,A和B选自Mg,Ca,Sr和Ba中的任意两种, $0.1 \leq m \leq 0.9$, $0.01 \leq x \leq 0.05$ 。

[0006] 优选地,所述 $0.2 \leq m \leq 0.5$,所述 x 为 0.03。

[0007] 铝硅酸盐基质具有高的热、化学稳定性以及良好的光学性能,已经广泛应用在荧光粉,光学信息存储和 X 射线激发发光材料领域中,而硫代铝硅酸盐基质与之相比,具有更宽的辐射吸收能级,可以诱发更强的波段辐射;而 Tm^{3+} 离子发生 ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ 的跃迁辐射形成 475nm 波长区的发射峰,提供了白光器件所需要的蓝色光。

[0008] 第二方面,本发明提供了一种铥掺杂硫代铝硅酸盐上转换发光材料的制备方法,包括以下步骤:

[0009] (1) 按摩尔比 $m : (1-m-x) : 1 : 2 : 0.5x$ 称取 AS, BS, $Al_2 S_3$, SiS 和 $Tm_2 S_3$ 粉体,其中,A和B选自Mg,Ca,Sr和Ba中的任意两种, $0.1 \leq m \leq 0.9$, $0.01 \leq x \leq 0.05$;

[0010] (2) 将步骤(1)称取的粉体混合研磨 20 ~ 60 分钟,得到均匀的粉料前驱体;

[0011] (3) 将步骤(2)所得前驱体在 800 ~ 1000 °C 下灼烧 0.5 ~ 5 小时,之后降温到 100 ~ 500 °C,保温 0.5 ~ 3 小时,然后随炉冷却至室温,得到铥掺杂硫代铝硅酸盐上转换发光材料,其化学式为 $A_m B_{1-m-x} Al_2 Si_2 S_8 : x Tm^{3+}$,其中,A和B选自Mg,Ca,Sr和Ba中的任意两种, $0.1 \leq m \leq 0.9$, $0.01 \leq x \leq 0.05$ 。

- [0012] 优选地,所述 $0.2 \leq m \leq 0.5$,所述 x 为 0.03。
- [0013] 优选地,将步骤(1)称取的粉体在刚玉研钵中混合研磨。
- [0014] 优选地,所述研磨时间为 40 分钟。
- [0015] 优选地,步骤(3)中所述前驱体在 950°C 下灼烧 3 小时。
- [0016] 优选地,将所述前驱体在 950°C 下灼烧 3 小时,之后冷却到 250°C ,再保温 2 小时,然后随炉冷却至室温,得到铥掺杂硫代铝硅酸盐上转换发光材料。
- [0017] 优选地,步骤(3)进一步包括,将随炉冷却至室温后得到的块状铥掺杂硫代铝硅酸盐上转换发光材料粉碎,得到粉体目标产物。得到的粉体目标产物即为硫代铝硅酸盐上转换荧光粉。
- [0018] 第三方面,本发明提供了一种有机发光二极管,该有机发光二极管包括依次层叠的基板、阴极、有机发光层、透明阳极以及透明封装层,所述透明封装层中分散有铥掺杂硫代铝硅酸盐上转换发光材料,其化学式为 $A_m B_{1-m-x} Al_2 Si_2 S_8 : x Tm^{3+}$,其中, A 和 B 选自 Mg, Ca, Sr 和 Ba 中的任意两种, $0.1 \leq m \leq 0.9$, $0.01 \leq x \leq 0.05$ 。
- [0019] 所述铥掺杂硫代铝硅酸盐上转换发光材料可由红外至绿光的长波辐射激发出蓝光短波发光,在 475nm 波长区由 Tm^{3+} 离子 ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ 的跃迁辐射形成发射峰,从而获得白光发射的有机发光二极管所需要的蓝色光。
- [0020] 综上,本发明提供的铥掺杂硫代铝硅酸盐上转换发光材料可由红绿光长波辐射激发出蓝光短波发光,在 475nm 波长区由 Tm^{3+} 离子 ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ 的跃迁辐射形成发射峰,可作为蓝光发光材料,从而弥补目前蓝光发光材料的不足,促进白光 OLED 器件的发展。本发明制备工艺易于控制,有利于器件的工业化生产,以及加工成本低廉,反应过程无工业三废,属绿色环保,低能耗,高效益产业,具有极为广阔的商业化发展前景。

附图说明

- [0021] 下面将结合附图及实施例对本发明作进一步说明,附图中:
- [0022] 图 1 为本发明实施例 1 的铥掺杂硫代铝硅酸盐上转换发光材料的光致发光光谱;
- [0023] 图 2 为本发明实施例 1 的铥掺杂硫代铝硅酸盐上转换发光材料的 XRD 图;
- [0024] 图 3 为本发明实施例 13 中有机发光二极管的结构示意图。

具体实施方式

[0025] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合附图及实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0026] 实施例 1

[0027] 一种铥掺杂硫代铝硅酸盐上转换发光材料的制备方法,步骤包括:

[0028] (1) 称取 MgS , CaS , Al_2S_3 , SiS 和 Tm_2S_3 粉体,分别为 0.5mmol、0.47mmol、1mmol、2mmol、0.015mmol;

[0029] (2) 将(1)中称取的粉体在刚玉研钵中研磨 40 分钟使其均匀混合,然后在 950°C 下灼烧 3 小时,然后冷却到 250°C 保温 2 小时,再自然冷却到室温取出块体产物,并将其粉碎,得到 $Mg_{0.5}Ca_{0.47}Al_2Si_2S_8 : 0.03Tm^{3+}$ 上转换荧光粉。

[0030] 图 1 是实施例 1 的 $\text{Mg}_{0.5}\text{Ca}_{0.47}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{S}_8:0.03\text{Tm}^{3+}$ 上转换荧光粉在激发波长 796nm 下的光致发光光谱。图 1 显示,在激发波长 796nm 下,得到 475nm 的发光峰,该发射峰对应的是 Tm^{3+} 离子 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 的跃迁辐射发光。

[0031] 图 2 为实施例 1 制备的铥掺杂硫代铝硅酸盐上转换发光材料的 XRD 图,测试对照标准 PDF 卡片。衍射峰所示为硫代铝硅酸盐基质的结晶峰,没有出现掺杂元素以及其它杂质的衍射峰,说明铥掺杂离子进入了基质的晶格,形成良好的键合。

[0032] 实施例 2

[0033] 一种铥掺杂硫代铝硅酸盐上转换发光材料的制备方法,步骤包括:

[0034] (1) 称取 MgS , CaS , Al_2S_3 , SiS 和 Tm_2S_3 粉体,分别为 0.3mmol、0.69mmol、1mmol、2mmol、0.005mmol;

[0035] (2) 将(1)中称取的粉体在刚玉研钵中研磨 20 分钟使其均匀混合,然后在 800℃ 下灼烧 3 小时。然后冷却到 250℃ 保温 2 小时,再自然冷却到室温取出块体产物,并将其粉碎,得到 $\text{Mg}_{0.3}\text{Ca}_{0.69}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{S}_8:0.01\text{Tm}^{3+}$ 上转换荧光粉。

[0036] 实施例 3

[0037] 一种铥掺杂硫代铝硅酸盐上转换发光材料的制备方法,步骤包括:

[0038] (1) 称取 MgS , SrS , Al_2S_3 , SiS 和 Tm_2S_3 粉体,分别为 0.2mmol、0.75mmol、1mmol、2mmol、0.025mmol;

[0039] (2) 将(1)中称取的粉体在刚玉研钵中研磨 60 分钟使其均匀混合,然后在 1000℃ 下灼烧 3 小时。然后冷却到 250℃ 保温 2 小时,再自然冷却到室温取出块体产物,并将其粉碎,得到 $\text{Mg}_{0.2}\text{Sr}_{0.75}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{S}_8:0.05\text{Tm}^{3+}$ 上转换荧光粉。

[0040] 实施例 4

[0041] 一种铥掺杂硫代铝硅酸盐上转换发光材料的制备方法,步骤包括:

[0042] (1) 称取 MgS , SrS , Al_2S_3 , SiS 和 Tm_2S_3 粉体,分别为 0.3mmol、0.68mmol、1mmol、2mmol、0.01mmol;

[0043] (2) 将(1)中称取的粉体在刚玉研钵中研磨 50 分钟使其均匀混合,然后在 900℃ 下灼烧 1 小时。然后冷却到 400℃ 保温 1.5 小时,再自然冷却到室温取出块体产物,并将其粉碎,得到 $\text{Mg}_{0.3}\text{Sr}_{0.68}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{S}_8:0.02\text{Tm}^{3+}$ 上转换荧光粉。

[0044] 实施例 5

[0045] 一种铥掺杂硫代铝硅酸盐上转换发光材料的制备方法,步骤包括:

[0046] (1) 称取 MgS , BaS , Al_2S_3 , SiS 和 Tm_2S_3 粉体,分别为 0.4mmol、0.57mmol、1mmol、2mmol、0.015mmol;

[0047] (2) 将(1)中称取的粉体在刚玉研钵中研磨 20 分钟使其均匀混合,然后在 800℃ 下灼烧 3 小时。然后冷却到 300℃ 保温 1 小时,再自然冷却到室温取出块体产物,并将其粉碎,得到 $\text{Mg}_{0.4}\text{Ba}_{0.57}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{S}_8:0.03\text{Tm}^{3+}$ 上转换荧光粉。

[0048] 实施例 6

[0049] 一种铥掺杂硫代铝硅酸盐上转换发光材料的制备方法,步骤包括:

[0050] (1) 称取 MgS , BaS , Al_2S_3 , SiS 和 Tm_2S_3 粉体,按摩尔比 0.39mmol、0.6mmol、1mmol、2mmol、0.005mmol;

[0051] (2) 将(1)中称取的粉体在刚玉研钵中研磨 45 分钟使其均匀混合,然后在 980℃

下灼烧 4.5 小时。然后冷却到 200℃保温 0.8 小时,再自然冷却到室温取出块体产物,并将其粉碎,得到 $\text{Mg}_{0.39}\text{Ba}_{0.6}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{S}_8 : 0.01\text{Tm}^{3+}$ 上转换荧光粉。

[0052] 实施例 7

[0053] 一种铥掺杂硫代铝硅酸盐上转换发光材料的制备方法,步骤包括:

[0054] (1) 称取 CaS, BaS, Al_2S_3 , SiS 和 Tm_2S_3 粉体,分别为 0.49mmol、0.5mmol、1mmol、2mmol、0.005mmol;

[0055] (2) 将(1)中称取的粉体在刚玉研钵中研磨 45 分钟使其均匀混合,然后在 950℃下灼烧 4.5 小时。然后冷却到 200℃保温 0.8 小时,再自然冷却到室温取出块体产物,并将其粉碎,得到 $\text{Ca}_{0.49}\text{Ba}_{0.5}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{S}_8 : 0.01\text{Tm}^{3+}$ 上转换荧光粉。

[0056] 实施例 8

[0057] 一种铥掺杂硫代铝硅酸盐上转换发光材料的制备方法,步骤包括:

[0058] (1) 称取 CaS, BaS, Al_2S_3 , SiS, 和 Tm_2S_3 粉体,分别为 0.37mmol、0.6mmol、1mmol、2mmol、0.015mmol;

[0059] (2) 将(1)中称取的粉体在刚玉研钵中研磨 20 分钟使其均匀混合,然后在 800℃下灼烧 3 小时。然后冷却到 250℃保温 2 小时,再自然冷却到室温取出块体产物,并将其粉碎,得到 $\text{Ca}_{0.37}\text{Ba}_{0.6}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{S}_8 : 0.03\text{Tm}^{3+}$ 上转换荧光粉。

[0060] 实施例 9

[0061] 一种铥掺杂硫代铝硅酸盐上转换发光材料的制备方法,步骤包括:

[0062] (1) 称取 SrS, CaS, Al_2S_3 , SiS 和 Tm_2S_3 粉体,分别为 0.16mmol、0.8mmol、1mmol、2mmol、0.02mmol;

[0063] (2) 将(1)中称取的粉体在刚玉研钵中研磨 60 分钟使其均匀混合,然后在 1000℃下灼烧 3 小时。然后冷却到 200℃保温 2 小时,再自然冷却到室温取出块体产物,并将其粉碎,得到 $\text{Sr}_{0.16}\text{Ca}_{0.8}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{S}_8 : 0.04\text{Tm}^{3+}$ 上转换荧光粉。

[0064] 实施例 10

[0065] 一种铥掺杂硫代铝硅酸盐上转换发光材料的制备方法,步骤包括:

[0066] (1) 称取 SrS, CaS, Al_2S_3 , SiS 和 Tm_2S_3 粉体,分别为 0.29mmol、0.7mmol、1mmol、2mmol、0.005mmol;

[0067] (2) 将(1)中称取的粉体在刚玉研钵中研磨 40 分钟使其均匀混合,然后在 950℃下灼烧 3 小时。然后冷却到 250℃保温 2 小时,再自然冷却到室温取出块体产物,并将其粉碎,得到 $\text{Sr}_{0.29}\text{Ca}_{0.7}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{S}_8 : 0.01\text{Tm}^{3+}$ 上转换荧光粉。

[0068] 实施例 11

[0069] 一种铥掺杂硫代铝硅酸盐上转换发光材料的制备方法,步骤包括:

[0070] (1) 称取 BaS, SrS, Al_2S_3 , SiS 和 Tm_2S_3 粉体,分别为 0.4mmol、0.57mmol、1mmol、2mmol、0.015mmol;

[0071] (2) 将(1)中称取的粉体在刚玉研钵中研磨 20 分钟使其均匀混合,然后在 800℃下灼烧 3 小时。然后冷却到 200℃保温 0.8 小时,再自然冷却到室温取出块体产物,并将其粉碎,得到 $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.57}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{S}_8 : 0.03\text{Tm}^{3+}$ 上转换荧光粉。

[0072] 实施例 12

[0073] 一种铥掺杂硫代铝硅酸盐上转换发光材料的制备方法,步骤包括:

[0074] (1) 称取 BaS, SrS, Al₂S₃, SiS 和 Tm₂S₃ 粉体, 分别为 0.3mmol、0.68mmol、1mmol、2mmol、0.01mmol ;

[0075] (2) 将(1)中称取的粉体在刚玉研钵中研磨 60 分钟使其均匀混合, 然后在 1000℃ 下灼烧 3 小时。然后冷却到 250℃ 保温 1 小时, 再自然冷却到室温取出块体产物, 并将其粉碎, 得到 Ba_{0.3}Sr_{0.68}Al₂Si₂S₈:0.02Tm³⁺ 上转换荧光粉。

[0076] 实施例 13

[0077] 一种有机发光二极管, 结构如图 3 所示, 包括依次层叠的基板 101、阴极 102、有机发光层 103、透明阳极 104 以及透明封装层 105, 所述透明封装层 105 中分散有本发明实施例 1 制备的铥掺杂硫代铝硅酸盐上转换发光材料 Mg_{0.5}Ca_{0.47}Al₂Si₂S₈:0.03Tm³⁺ 上转换荧光粉 106。

[0078] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已, 并不用以限制本发明, 凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等, 均应包含在本发明的保护范围之内。

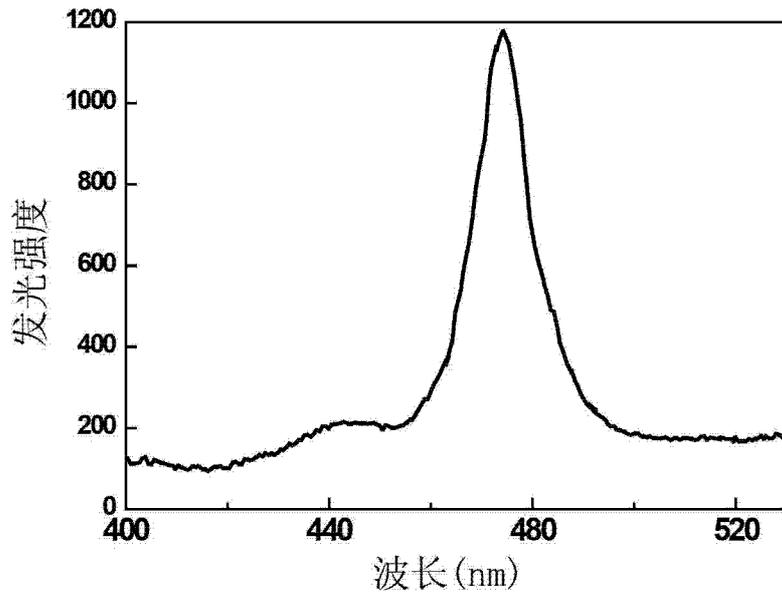


图 1

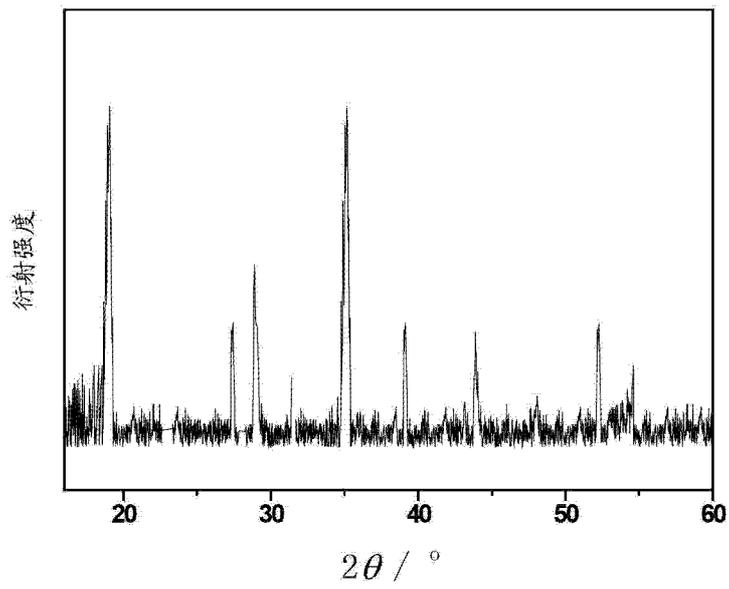


图 2

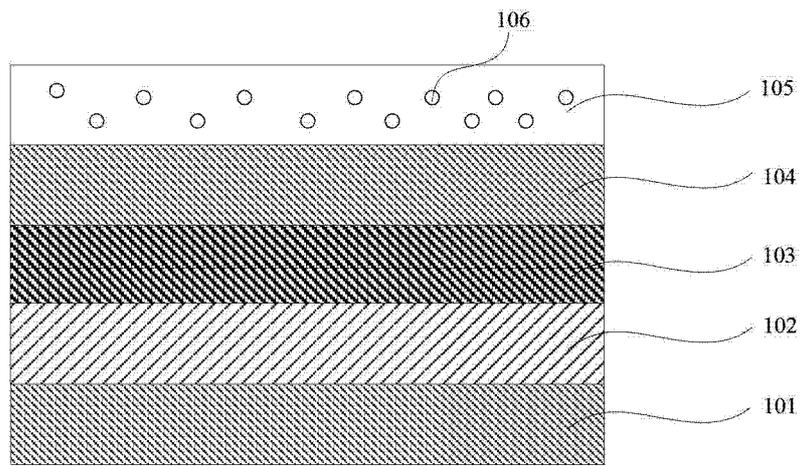


图 3

专利名称(译)	一种铥掺杂硫代铝硅酸盐上转换发光材料及其制备方法和有机发光二极管		
公开(公告)号	CN104342128A	公开(公告)日	2015-02-11
申请号	CN201310346812.7	申请日	2013-08-09
[标]申请(专利权)人(译)	海洋王照明科技股份有限公司 深圳市海洋王照明工程有限公司		
申请(专利权)人(译)	海洋王照明科技股份有限公司 深圳市海洋王照明技术有限公司 深圳市海洋王照明工程有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	海洋王照明科技股份有限公司 深圳市海洋王照明技术有限公司 深圳市海洋王照明工程有限公司		
[标]发明人	周明杰 陈吉星 王平 钟铁涛		
发明人	周明杰 陈吉星 王平 钟铁涛		
IPC分类号	C09K11/64 H01L51/54		
代理人(译)	熊永强		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供了一种铥掺杂硫代铝硅酸盐上转换发光材料，其化学式为 $AmB_{1-m-x}Al_2Si_2S_8 : xTm^{3+}$ ，其中，A和B选自Mg, Ca, Sr和Ba中的任意两种， $0.1 \leq m \leq 0.9$ ， $0.01 \leq x \leq 0.05$ 。该铥掺杂硫代铝硅酸盐上转换发光材料可由红外至绿光的长波辐射激发，在475nm波长区由 Tm^{3+} 离子 $1G_4 \rightarrow 3H_6$ 的跃迁辐射形成发射峰，可作为蓝光发光材料。本发明还提供了该铥掺杂硫代铝硅酸盐上转换发光材料的制备方法以及使用该铥掺杂硫代铝硅酸盐上转换发光材料的有机发光二极管。

