



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103045260 A

(43) 申请公布日 2013. 04. 17

(21) 申请号 201110316226. 9

(22) 申请日 2011. 10. 17

(71) 申请人 海洋王照明科技股份有限公司

地址 518100 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

(72) 发明人 周明杰 王平 陈吉星 张振华

(74) 专利代理机构 广州华进联合专利商标代理  
有限公司 44224

代理人 何平

(51) Int. Cl.

C09K 11/84 (2006. 01)

H01L 51/54 (2006. 01)

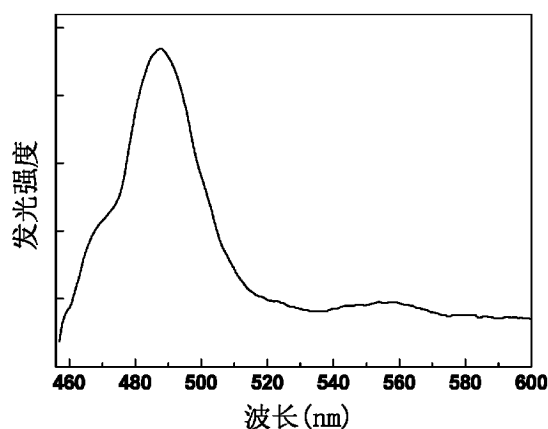
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 2 页

### (54) 发明名称

铽掺杂硫氧化钇上转换发光材料、制备方法  
及其应用

### (57) 摘要

一种铽掺杂硫氧化钇上转换发光材料, 其化学式为  $Y_2O_3S: xHo^{3+}$ , 其中  $0.01 \leq x \leq 0.05$ 。该铽掺杂硫氧化钇上转换发光材料的光致发光光谱中, 铽掺杂硫氧化钇上转换发光材料的激发波长为 640nm, 在 490nm 波长区由  $Ho^{3+}$  离子  $^5F_3 \rightarrow ^5I_8$  的跃迁辐射形成发光峰, 可以作为蓝光发光材料。本发明还提供该铽掺杂硫氧化钇上转换发光材料的制备方法及使用该铽掺杂硫氧化钇上转换发光材料的有机发光二极管。



1. 一种铈掺杂硫氧化钇上转换发光材料,其特征在于:其化学式为  $Y_2O_3S:xHo^{3+}$ , 其中  $0.01 \leq x \leq 0.05$ 。

2. 根据权利要求1所述的铈掺杂硫氧化钇上转换发光材料,其特征在于,  $x$  为 0.03。

3. 一种铈掺杂硫氧化钇上转换发光材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤一、称取  $Y_2O_3$ 、 $Ho_2O_3$ 、S 和  $Na_2CO_3$  粉体,其中  $Y_2O_3$ 、 $Ho_2O_3$ 、S、 $Na_2CO_3$  的摩尔比为  $(0.95 \sim 0.99) : (0.01 \sim 0.05) : 1 : 1.5$ ;

步骤二、将步骤一中称取的粉体混合均匀得到前驱体;

步骤三、在还原性气氛下,将所述前驱体在  $800^{\circ}C \sim 1000^{\circ}C$  下灼烧 0.5 小时~5 小时,之后冷却到  $100^{\circ}C \sim 500^{\circ}C$ ,再保温 0.5 小时~3 小时得到粉体产物;

步骤四、除去所述粉体产物中的  $Na_2CO_3$ ,得到铈掺杂硫氧化钇上转换发光材料。

4. 根据权利要求3所述的铈掺杂硫氧化钇上转换发光材料的制备方法,其特征在于,  $Y_2O_3$ 、 $Ho_2O_3$ 、S、 $Na_2CO_3$  的摩尔比  $0.97 : 0.03 : 1 : 1.5$ 。

5. 根据权利要求3所述的铈掺杂硫氧化钇上转换发光材料的制备方法,其特征在于,步骤二中将粉体在刚玉钵体中研磨 20 分钟~60 分钟。

6. 根据权利要求3所述的铈掺杂硫氧化钇上转换发光材料的制备方法,其特征在于,步骤三中将所述前驱体在  $800^{\circ}C$  下灼烧 3 小时。

7. 根据权利要求3所述的铈掺杂硫氧化钇上转换发光材料的制备方法,其特征在于,步骤三中将所述前驱体在  $800^{\circ}C$  下灼烧 3 小时,之后冷却到  $250^{\circ}C$ ,再保温 2 小时得到所述粉体产物。

8. 根据权利要求3所述的铈掺杂硫氧化钇上转换发光材料的制备方法,其特征在于,所述还原性气氛为氩氢混合气体,其中氢气的摩尔含量为 5%。

9. 根据权利要求3所述的铈掺杂硫氧化钇上转换发光材料的制备方法,其特征在于,步骤四中,将步骤三得到的粉体产物放入无机酸中浸泡后用去离子水冲洗至中性后烘干得到所述铈掺杂硫氧化钇上转换发光材料。

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、阳极及透明封装层,其特征在于,所述透明封装层中掺杂有铈掺杂硫氧化钇上转换发光材料,所述铈掺杂硫氧化钇上转换发光材料的化学式为  $Y_2O_3S:xHo^{3+}$ , 其中  $0.01 \leq x \leq 0.05$ 。

## 钬掺杂硫氧化钇上转换发光材料、制备方法及其应用

### 【技术领域】

【0001】 本发明涉及一种钬掺杂硫氧化钇上转换发光材料、制备方法及其有机发光二极管。

### 【背景技术】

【0002】 有机发光二极管 (OLED) 由于组件结构简单、生产成本便宜、自发光、反应时间短、可弯曲等特性,而得到了极广泛的应用。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钬掺杂硫氧化钇上转换发光材料,仍未见报道。

### 【发明内容】

【0004】 基于此,有必要提供一种可由长波辐射激发出蓝光的钬掺杂硫氧化钇上转换发光材料、制备方法和使用该钬掺杂硫氧化钇上转换发光材料的有机发光二极管。

【0005】 一种钬掺杂硫氧化钇上转换发光材料,其化学式为其化学式为  $Y_2O_3S:xHo^{3+}$ , 其中  $0.01 \leq x \leq 0.05$ 。

【0006】 在优选的实施例中,  $x$  为 0.03。

【0007】 一种钬掺杂硫氧化钇上转换发光材料的制备方法,包括以下步骤:步骤一、称取  $Y_2O_3$ 、 $Ho_2O_3$ 、S 和  $Na_2CO_3$  粉体,其中  $Y_2O_3$ 、 $Ho_2O_3$ 、S、 $Na_2CO_3$  的摩尔比为? ;步骤二、将步骤一中称取的粉体混合均匀得到前驱体;步骤三、在还原性气氛下,将所述前驱体在  $800^{\circ}C \sim 1000^{\circ}C$  下灼烧 0.5 小时~5 小时,之后冷却到  $100^{\circ}C \sim 500^{\circ}C$ ,再保温 0.5 小时~3 小时得到粉体产物;步骤四、除去所述粉体产物中的  $Na_2CO_3$ ,得到钬掺杂硫氧化钇上转换发光材料。

【0008】 在优选的实施例中,  $Y_2O_3$ 、 $Ho_2O_3$ 、S、 $Na_2CO_3$  的摩尔比为 0.97 : 0.03 : 1 : 1.5。

【0009】 在优选的实施例中,步骤二中将粉体在刚玉钵体中研磨 20 分钟~60 分钟。

【0010】 在优选的实施例中,步骤三中将所述前驱体在  $800^{\circ}C$  下灼烧 3 小时。

【0011】 在优选的实施例中,步骤三中将所述前驱体在  $800^{\circ}C$  下灼烧 3 小时,之后冷却到  $250^{\circ}C$ ,再保温 2 小时得到所述粉体产物。

【0012】 在优选的实施例中,所述还原性气氛为氩氢混合气体,其中氢气的摩尔含量为 5%。

【0013】 在优选的实施例中,步骤四中,将步骤三得到的粉体产物放入无机酸中浸泡后用去离子水冲洗至中性后烘干得到所述钬掺杂硫氧化钇上转换发光材料。

【0014】 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、阳极及透明封装层,所述透明封装层中掺杂有钬掺杂硫氧化钇上转换发光材料,该钬掺杂硫氧化钇上转换发光材料的化学式为  $Y_2O_3S:xHo^{3+}$ , 其中  $0.01 \leq x \leq 0.05$

【0015】 上述钬掺杂硫氧化钇上转换发光材料的制备方法较为简单,成本较低,同时反应

过程中无三废产生,较为环保;制备的钬掺杂硫氧化钇上转换发光材料的光致发光光谱中,钬掺杂硫氧化钇上转换发光材料的激发波长为 640nm,在 490nm 波长区由  $\text{Ho}^{3+}$  离子  $^5\text{F}_3 \rightarrow ^5\text{I}_8$  的跃迁辐射形成发光峰,可以作为蓝光发光材料。

### 【附图说明】

[0016] 图 1 为一实施方式的有机发光二极管的结构示意图。

[0017] 图 2 为实施例 1 制备的钬掺杂硫氧化钇上转换发光材料的光致发光光谱图。

[0018] 图 3 为一实施方式制备的钬掺杂硫氧化钇上转换发光材料的 XRD 谱图。

### 【具体实施方式】

[0019] 下面结合附图和具体实施例对钬掺杂硫氧化钇上转换发光材料及其制备方法进一步阐明。

[0020] 一实施方式的钬掺杂硫氧化钇上转换发光材料,其化学式为  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{xHo}^{3+}$ ,其中  $0.01 \leq x \leq 0.05$ 。

[0021] 优选的,  $x$  为 0.03。

[0022] 该钬掺杂硫氧化钇上转换发光材料的光致发光光谱中,钬掺杂硫氧化钇上转换发光材料的激发波长为 640nm,当材料受到长波长(如 640nm)的辐射的时候, $\text{Ho}^{3+}$  离子吸收能量,激发到  $^5\text{F}_3$  激发态,然后向  $^5\text{I}_8$  能态跃迁,就发出 490nm 的蓝光,可以作为蓝光发光材料。

[0023] 上述钬掺杂硫氧化钇上转换发光材料的制备方法,包括以下步骤:

[0024] 步骤 S11、称取  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ho}_2\text{O}_3$ 、单质硫(S)和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  粉体,其中  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ho}_2\text{O}_3$ 、S、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的摩尔比为  $(0.95 \sim 0.99) : (0.01 \sim 0.05) : 1 : 1.5$ 。

[0025] 该步骤中, $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ho}_2\text{O}_3$ 、S、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的摩尔比为  $0.97 : 0.03 : 1 : 1.5$ 。

[0026] 步骤 S13、将步骤 S11 中称取的粉体混合均匀得到前驱体。

[0027] 该步骤中,将粉体在刚玉钵体中研磨 20 分钟~60 分钟得到混合均匀的前驱体,优选的研磨 40 分钟。

[0028] 步骤 S15、在还原性气氛下,将前驱体在  $800^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$  下灼烧 0.5 小时~5 小时,之后冷却到  $100^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ ,再保温 0.5 小时~3 小时得到粉体产物。

[0029] 优选的,前驱体在  $800^\circ\text{C}$  下灼烧 3 小时。

[0030] 优选的,在  $800^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$  下灼烧 0.5 小时~5 小时后冷却到  $250^\circ\text{C}$ ,再保温 2 小时。

[0031] 优选的,前驱体放入马弗炉在  $800^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$  下灼烧 0.5 小时~5 小时,之后冷却到  $100^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ ,再保温 0.5 小时~3 小时后随炉冷却到室温得到粉体产物。

[0032] 优选的,还原性气氛为氩氢混合气体,其中氢气的摩尔含量为 5%。

[0033] 步骤 S17、除去所述粉体产物中的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,得到钬掺杂硫氧化钇上转换发光材料。

[0034] 优选的,得到的粉体产物放入无机酸中浸泡后用去离子水冲洗至中性后过滤烘干得到钬掺杂硫氧化钇上转换发光材料。无机酸可以为硫酸、盐酸或硝酸,本实施方式中,无机酸为稀盐酸。

[0035] 上述钬掺杂硫氧化钇上转换发光材料的制备方法较为简单,成本较低,同时反应过程中无三废产生,较为环保;制备的钬掺杂硫氧化钇上转换发光材料的光致发光光谱中,

钬掺杂硫氧化钬上转换发光材料的激发波长为 640nm, 在 490nm 波长区由  $\text{Ho}^{3+}$  离子  $^5\text{F}_3 \rightarrow ^5\text{I}_8$  的跃迁辐射形成发光峰, 可以作为蓝光发光材料。

[0036] 请参阅图 1, 一实施方式的有机发光二极管 100, 该有机发光二极管 100 包括依次层叠的基板 1、阴极 2、有机发光层 3、透明阳极 4 以及透明封装层 5。透明封装层 5 中分散有钬掺杂硫氧化钬上转换发光材料 6, 钬掺杂硫氧化钬上转换发光材料的化学式为  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{xHo}^{3+}$ , 其中  $0.01 \leq x \leq 0.05$ 。

[0037] 有机发光二极管 100 的透明封装层 5 中分散有钬掺杂硫氧化钬上转换发光材料 6, 钬掺杂硫氧化钬上转换发光材料在 490nm 波长区由  $\text{Ho}^{3+}$  离子  $^5\text{F}_3 \rightarrow ^5\text{I}_8$  的跃迁辐射形成发光峰, 由红绿光激发可以发射蓝光, 蓝光与红绿光混合后形成发白光的有机发光二极管。

[0038] 下面为具体实施例。

[0039] 实施例 1

[0040] 选用纯度为 99.99% 的粉体,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ , 单质 S 和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  助熔剂粉体, 其质量分别为 2.318g, 0.189g, 1.074g, 0.836g。在刚玉研钵中研磨 40 分钟使其均匀混合, 然后在含氢气 5% 的氩氢混合气作为保护气 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粉体, 放入热稀盐酸中浸泡 1 小时, 然后用去离子水冲洗至中性, 过滤烘干, 得到最终的荧光粉。

[0041] 请参阅图 2, 图 2 所示为得到的钬掺杂硫氧化钬上转换发光材料的光致发光光谱图。由图 2 可以看出, 本实施例得到的钬掺杂硫氧化钬上转换发光材料的激发波长为 640nm, 在 490nm 波长区由  $\text{Ho}^{3+}$  离子  $^5\text{F}_3 \rightarrow ^5\text{I}_8$  的跃迁辐射形成发光峰, 该钬掺杂硫氧化钬上转换发光材料可作为蓝光发光材料。

[0042] 请参阅图 3, 图 3 中曲线 1 为实施 1 制备的钬掺杂硫氧化钬上转换发光材料的 XRD 谱图, 曲线 2 为同等条件下烧结温度为 500℃ 的对比曲线。低温时反应不完全, 还有  $\text{Y}_2\text{O}_3$  的峰, 高温反应完全, 显示  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}$  的峰。

[0043] 实施例 2

[0044] 选用纯度为 99.99% 的粉体,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ , 单质 S 和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  助熔剂粉体, 其质量分别为 2.196g, 0.378g, 1.103g, 0.858g。在刚玉研钵中研磨 20 分钟使其均匀混合, 然后在含氢气 5% 的氩氢混合气作为保护气 500℃ 下灼烧 5 小时。然后冷却到 100℃ 保温 0.5 小时, 再自然冷却到室温取出粉体, 放入热稀盐酸中浸泡 1 小时, 然后用去离子水冲洗至中性, 过滤烘干, 得到最终的荧光粉。

[0045] 实施例 3

[0046] 选用纯度为 99.99% 的粉体,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ , 单质 S 和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  助熔剂粉体, 其质量分别为 2.416g, 0.038g, 1.636g, 1.052g。在刚玉研钵中研磨 60 分钟使其均匀混合, 然后在含氢气 5% 的氩氢混合气作为保护气 1000℃ 下灼烧 0.5 小时。然后冷却到 500℃ 保温 3 小时, 再自然冷却到室温取出粉体, 放入热稀盐酸中浸泡 1 小时, 然后用去离子水冲洗至中性, 过滤烘干, 得到最终的荧光粉。

[0047] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式, 其描述较为具体和详细, 但并不能因此而理解为对本发明专利范围的限制。应当指出的是, 对于本领域的普通技术人员来说, 在不脱离本发明构思的前提下, 还可以做出若干变形和改进, 这些都属于本发明的保护范围。因此, 本发明的保护范围应以所附权利要求为准。

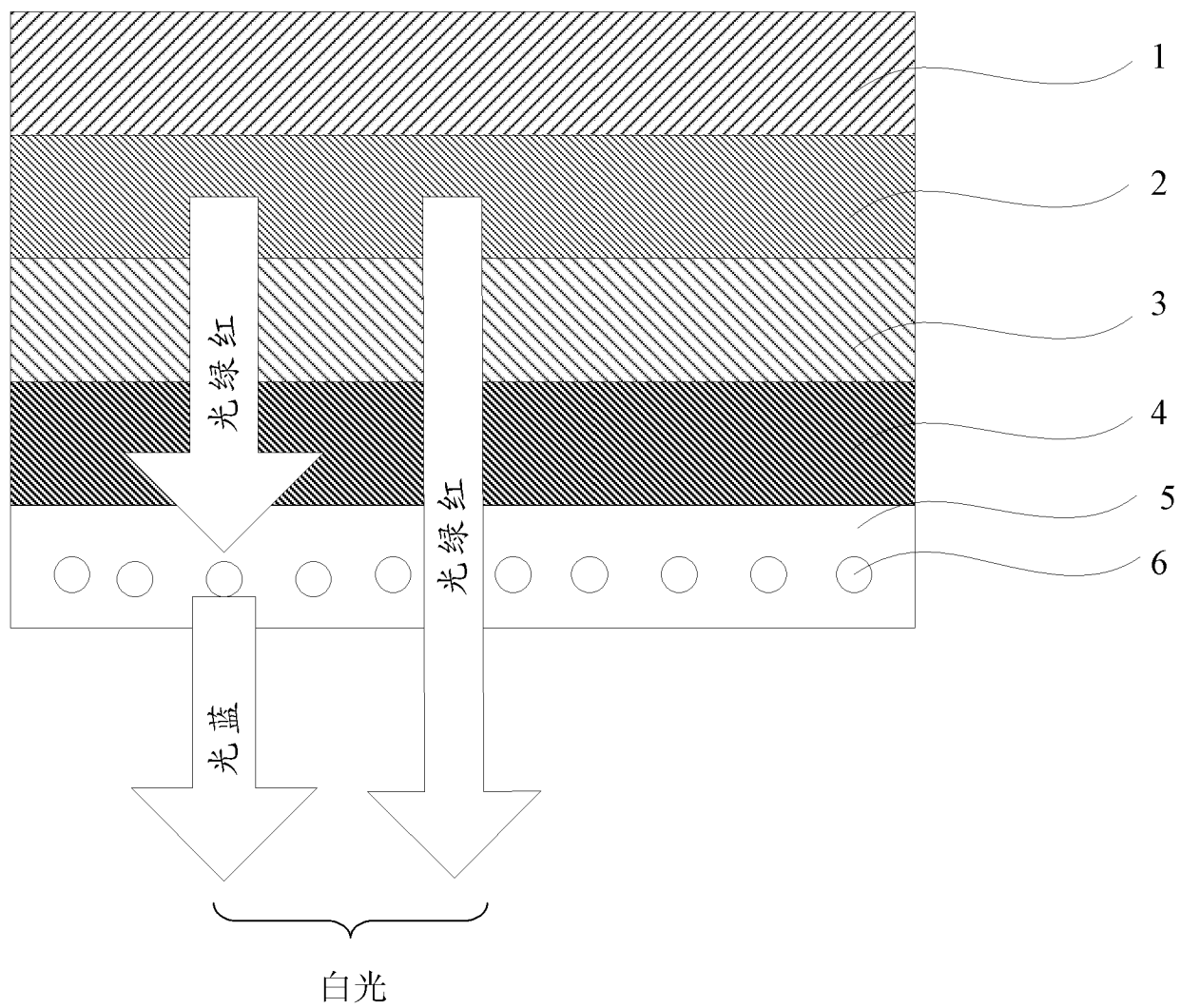
100  
~

图 1

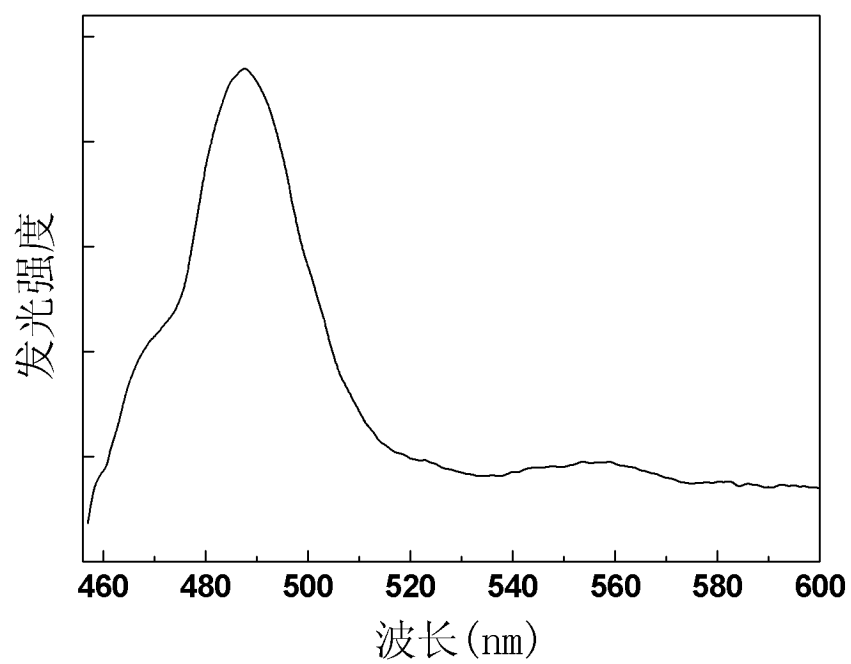


图 2

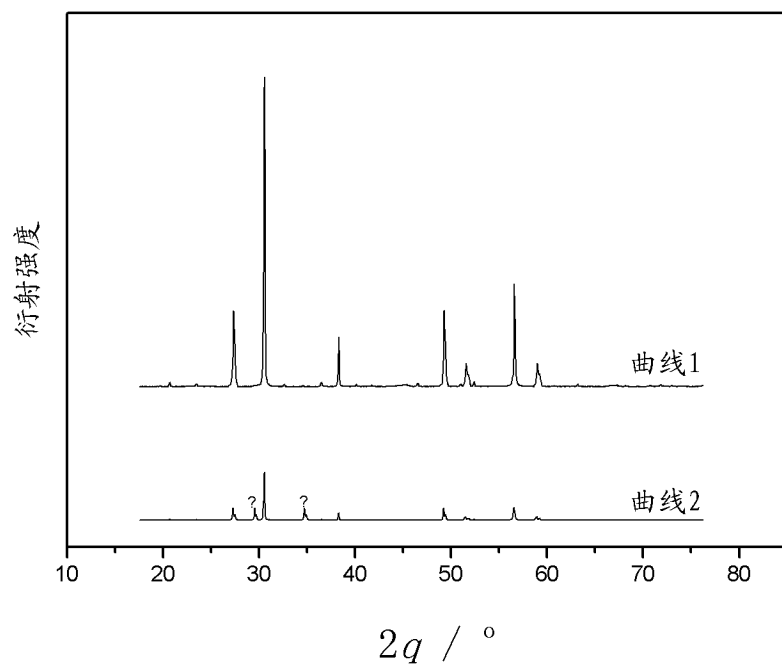


图 3

|                |                                                |         |            |
|----------------|------------------------------------------------|---------|------------|
| 专利名称(译)        | 铽掺杂硫氧化钇上转换发光材料、制备方法及其应用                        |         |            |
| 公开(公告)号        | <a href="#">CN103045260A</a>                   | 公开(公告)日 | 2013-04-17 |
| 申请号            | CN201110316226.9                               | 申请日     | 2011-10-17 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 海洋王照明科技股份有限公司<br>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<br>深圳市海洋王照明技术有限公司                |         |            |
| 当前申请(专利权)人(译)  | 海洋王照明科技股份有限公司<br>深圳市海洋王照明技术有限公司                |         |            |
| [标]发明人         | 周明杰<br>王平<br>陈吉星<br>张振华                        |         |            |
| 发明人            | 周明杰<br>王平<br>陈吉星<br>张振华                        |         |            |
| IPC分类号         | C09K11/84 H01L51/54                            |         |            |
| 代理人(译)         | 何平                                             |         |            |
| 其他公开文献         | CN103045260B                                   |         |            |
| 外部链接           | <a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a> |         |            |

#### 摘要(译)

一种铽掺杂硫氧化钇上转换发光材料，其化学式为 $Y_2O_2S:xHo^{3+}$ ，其中 $0.01 \leq x \leq 0.05$ 。该铽掺杂硫氧化钇上转换发光材料的光致发光光谱中，铽掺杂硫氧化钇上转换发光材料的激发波长为640nm，在490nm波长区由 $Ho^{3+}$ 离子 $5F_3 \rightarrow 5I_8$ 的跃迁辐射形成发光峰，可以作为蓝光发光材料。本发明还提供该铽掺杂硫氧化钇上转换发光材料的制备方法及使用该铽掺杂硫氧化钇上转换发光材料的有机发光二极管。

