



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104342139 A

(43) 申请公布日 2015. 02. 11

(21) 申请号 201310348081. X

(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 张振华

(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 11/69 (2006. 01)

H01L 33/50 (2010. 01)

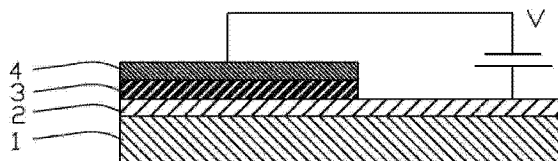
权利要求书2页 说明书8页 附图3页

(54) 发明名称

钛锰共掺杂钒硅酸盐发光材料、制备方法及其应用

(57) 摘要

一种钛锰共掺杂钒硅酸盐发光材料,其化学式为 $\text{Me}_2\text{V}_2\text{Si}_3\text{O}_{14}:\text{xTi}^{4+}, \text{yMn}^{4+}$, 其中, x 为 0.01 ~ 0.05, y 为 0.005 ~ 0.03, Me 为铝离子, 镓离子, 铟离子或铊离子。该钛锰共掺杂钒硅酸盐发光材料制成的发光薄膜的电致发光光谱 (EL) 中, 在 520nm 波长区有很强的发光峰, 能够应用于薄膜电致发光器件中。本发明还提供该钛锰共掺杂钒硅酸盐发光材料的制备方法及其应用。



1. 一种钛锰共掺杂钒硅酸盐发光材料,其特征在于,化学式为 $\text{Me}_2\text{V}_2\text{Si}_3\text{O}_{14}:\text{xTi}^{4+}, \text{yMn}^{4+}$, 其中, x 为 $0.01 \sim 0.05$, y 为 $0.005 \sim 0.03$, Me 为铝离子,镓离子,铟离子或铊离子。

2. 一种钛锰共掺杂钒硅酸盐发光材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

根据 $\text{Me}_2\text{V}_2\text{Si}_3\text{O}_{14}:\text{xTi}^{4+}, \text{yMn}^{4+}$ 各元素的化学计量比称取 Me_2O_3 , V_2O_5 , SiO_2 , TiO_2 和 MnO_2 粉体并混合均匀得到混合粉末,其中, x 为 $0.01 \sim 0.05$, y 为 $0.005 \sim 0.03$, Me 为铝离子,镓离子,铟离子或铊离子;及

将所述混合粉末在 $900^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ 烧结 0.5 小时 ~ 3 小时即得到化学式为 $\text{Me}_2\text{V}_2\text{Si}_3\text{O}_{14}:\text{xTi}^{4+}, \text{yMn}^{4+}$ 的钛锰共掺杂钒硅酸盐发光材料。

3. 一种钛锰共掺杂钒硅酸盐发光薄膜,其特征在于,所述钛锰共掺杂钒硅酸盐发光薄膜的材料的化学式为 $\text{Me}_2\text{V}_2\text{Si}_3\text{O}_{14}:\text{xTi}^{4+}, \text{yMn}^{4+}$, 其中, x 为 $0.01 \sim 0.05$, y 为 $0.005 \sim 0.03$, Me 为铝离子,镓离子,铟离子或铊离子。

4. 根据权利要求3所述的钛锰共掺杂钒硅酸盐发光薄膜,其特征在于,所述钛锰共掺杂钒硅酸盐发光薄膜的厚度为 $60\text{nm} \sim 350\text{nm}$ 。

5. 一种钛锰共掺杂钒硅酸盐发光薄膜的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

根据 $\text{Me}_2\text{V}_2\text{Si}_3\text{O}_{14}:\text{xTi}^{4+}, \text{yMn}^{4+}$ 各元素的化学计量比称取 Me_2O_3 , V_2O_5 , SiO_2 , TiO_2 和 MnO_2 粉体并混合均匀得到混合粉末,将所述混合粉末在 $900^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ 烧结 0.5 小时 ~ 3 小时制成靶材,其中, x 为 $0.01 \sim 0.05$, y 为 $0.005 \sim 0.03$, Me 为铝离子,镓离子,铟离子或铊离子;

将所述靶材以及衬底装入脉冲激光沉积镀膜设备的真空腔体,并将真空腔体的真空度设置为 $1.0 \times 10^{-5}\text{Pa} \sim 1.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$;及

调整脉冲激光沉积镀膜工艺参数为:基靶间距为 $45\text{mm} \sim 95\text{mm}$,工作压强 $0.2\text{Pa} \sim 4\text{Pa}$,工作气体的流量为 $10\text{sccm} \sim 35\text{sccm}$,衬底温度为 $250^\circ\text{C} \sim 750^\circ\text{C}$,激光能量为 $50 \sim 500\text{W}$,接着进行制膜,得到化学式为 $\text{Me}_2\text{V}_2\text{Si}_3\text{O}_{14}:\text{xTi}^{4+}, \text{yMn}^{4+}$ 的钛锰共掺杂钒硅酸盐发光薄膜,其中, x 为 $0.01 \sim 0.05$, y 为 $0.005 \sim 0.03$, Me 为铝离子,镓离子,铟离子或铊离子。

6. 根据权利要求5所述的钛锰共掺杂钒硅酸盐发光薄膜的制备方法,其特征在于,所述真空腔体的真空度为 $5.0 \times 10^{-4}\text{Pa}$,基靶间距为 60mm ,工作压强为 2Pa ,工作气体为氧气,工作气体的流量为 25sccm ,衬底温度为 500°C ,激光能量为 300W 。

7. 一种薄膜电致发光器件,该薄膜电致发光器件包括依次层叠的衬底、阳极层、发光层以及阴极层,其特征在于,所述发光层的材料为钛锰共掺杂钒硅酸盐发光材料,该钛锰共掺杂钒硅酸盐发光材料的化学式为 $\text{Me}_2\text{V}_2\text{Si}_3\text{O}_{14}:\text{xTi}^{4+}, \text{yMn}^{4+}$, 其中, x 为 $0.01 \sim 0.05$, y 为 $0.005 \sim 0.03$, Me 为铝离子,镓离子,铟离子或铊离子。

8. 根据权利要求7所述的薄膜电致发光器件,其特征在于,所述发光层的厚度为 $60\text{nm} \sim 350\text{nm}$ 。

9. 一种薄膜电致发光器件的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

提供具有阳极的衬底;

根据 $\text{Me}_2\text{V}_2\text{Si}_3\text{O}_{14}:\text{xTi}^{4+}, \text{yMn}^{4+}$ 各元素的化学计量比称取 Me_2O_3 , V_2O_5 , SiO_2 , TiO_2 和 MnO_2 粉体并混合均匀得到混合粉末,将所述混合粉末在 $900^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ 烧结 0.5 小时 ~ 3 小时即制成靶材,其中, x 为 $0.01 \sim 0.05$, y 为 $0.005 \sim 0.03$, Me 为铝离子,镓离子,铟离子或铊离子;

将所述靶材以及所述具有阳极的衬底装入脉冲激光沉积镀膜设备的真空腔体,并将真空腔体的真空度设置为 $1.0 \times 10^{-5} \text{Pa} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{Pa}$;及

调整脉冲激光沉积镀膜工艺参数为:基靶间距为 $45 \text{mm} \sim 95 \text{mm}$,工作压强 $0.2 \text{Pa} \sim 4 \text{Pa}$,工作气体的流量为 $10 \text{sccm} \sim 35 \text{sccm}$,衬底温度为 $250^\circ\text{C} \sim 750^\circ\text{C}$,激光能量为 $50 \sim 500 \text{W}$,接着进行制膜,在所述阳极上制备得到发光层,所述发光层的材料为钛锰共掺杂钒硅酸盐发光材料,该钛锰共掺杂钒硅酸盐发光材料的化学式为 $\text{Me}_2\text{V}_2\text{Si}_3\text{O}_{14}:\text{xTi}^{4+}, \text{yMn}^{4+}$,其中, x 为 $0.01 \sim 0.05$, y 为 $0.005 \sim 0.03$, Me 为铝离子,镓离子,铟离子或铊离子;

在所述发光层上制备阴极,得到所述薄膜电致发光器件。

10. 根据权利要求 9 所述的薄膜电致发光器件的制备方法,其特征在于,所述发光层的厚度为 $60 \text{nm} \sim 350 \text{nm}$ 。

钛锰共掺杂钒硅酸盐发光材料、制备方法及其应用

【技术领域】

[0001] 本发明涉及一种钛锰共掺杂钒硅酸盐发光材料、其制备方法、钛锰共掺杂钒硅酸盐发光薄膜、其制备方法、薄膜电致发光器件及其制备方法。

【背景技术】

[0002] 薄膜电致发光器件 (TFELD) 由于其主动发光、全固体化、耐冲击、反应快、视角大、适用温度宽、工序简单等优点,已引起了广泛的关注,且发展迅速。目前,研究彩色及至全色 TFELD,开发多波段发光的材料,是该课题的发展方向。但是,可应用于薄膜电致发光器件的钛锰共掺杂钒硅酸盐发光材料,仍未见报道。

【发明内容】

[0003] 基于此,有必要提供一种可应用于薄膜电致发光器件的钛锰共掺杂钒硅酸盐发光材料、其制备方法、钛锰共掺杂钒硅酸盐发光薄膜、其制备方法、使用该钛锰共掺杂钒硅酸盐发光材料的薄膜电致发光器件及其制备方法。

[0004] 一种钛锰共掺杂钒硅酸盐发光材料,其化学式为 $\text{Me}_2\text{V}_2\text{Si}_3\text{O}_{14}:\text{xTi}^{4+}, \text{yMn}^{4+}$ 的钛锰共掺杂钒硅酸盐发光薄膜,其中, x 为 $0.01 \sim 0.05$, y 为 $0.005 \sim 0.03$, Me 为铝离子,镓离子,铟离子或铊离子。

[0005] 一种钛锰共掺杂钒硅酸盐发光材料的制备方法,包括以下步骤:

[0006] 根据 $\text{Me}_2\text{V}_2\text{Si}_3\text{O}_{14}:\text{xTi}^{4+}, \text{yMn}^{4+}$ 各元素的化学计量比称取 $\text{Me}_2\text{O}_3, \text{V}_2\text{O}_5, \text{SiO}_2, \text{TiO}_2$ 和 MnO_2 粉体并混合均匀得到混合粉末,其中, x 为 $0.01 \sim 0.05$, y 为 $0.005 \sim 0.03$, Me 为铝离子,镓离子,铟离子或铊离子;及

[0007] 将所述混合粉末在 $900^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ 烧结 0.5 小时 ~ 5 小时即得到化学式为 $\text{Me}_2\text{V}_2\text{Si}_3\text{O}_{14}:\text{xTi}^{4+}, \text{yMn}^{4+}$ 的钛锰共掺杂钒硅酸盐发光材料。

[0008] 一种钛锰共掺杂钒硅酸盐发光薄膜,该钛锰共掺杂钒硅酸盐发光薄膜的材料的化学通式为 $\text{Me}_2\text{V}_2\text{Si}_3\text{O}_{14}:\text{xTi}^{4+}, \text{yMn}^{4+}$,其中, x 为 $0.01 \sim 0.05$, y 为 $0.005 \sim 0.03$, Me 为铝离子,镓离子,铟离子或铊离子。

[0009] 一种钛锰共掺杂钒硅酸盐发光薄膜的制备方法,包括以下步骤:

[0010] 根据 $\text{Me}_2\text{V}_2\text{Si}_3\text{O}_{14}:\text{xTi}^{4+}, \text{yMn}^{4+}$ 各元素的化学计量比称取 $\text{Me}_2\text{O}_3, \text{V}_2\text{O}_5, \text{SiO}_2, \text{TiO}_2$ 和 MnO_2 粉体并混合均匀得到混合粉末,将所述混合粉末在 $900^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ 烧结 0.5 小时 ~ 3 小时制成靶材,其中, x 为 $0.01 \sim 0.05$, y 为 $0.005 \sim 0.03$, Me 为铝离子,镓离子,铟离子或铊离子;

[0011] 将所述靶材以及衬底装入脉冲激光沉积镀膜设备的真空腔体,并将真空腔体的真空度设置为 $1.0 \times 10^{-5} \text{Pa} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{Pa}$;及

[0012] 调整脉冲激光沉积镀膜工艺参数为:基靶间距为 $45 \text{mm} \sim 95 \text{mm}$,工作压强 $0.2 \text{Pa} \sim 4 \text{Pa}$,工作气体的流量为 $10 \text{sccm} \sim 35 \text{sccm}$,衬底温度为 $250^\circ\text{C} \sim 750^\circ\text{C}$,激光能量为 $50 \sim 500 \text{W}$,接着进行制膜,得到化学式为 $\text{Me}_2\text{V}_2\text{Si}_3\text{O}_{14}:\text{xTi}^{4+}, \text{yMn}^{4+}$ 的钛锰共掺杂钒硅酸盐发光薄

膜,其中, x 为 $0.01 \sim 0.05$, y 为 $0.005 \sim 0.03$, Me 为铝离子,镓离子,铟离子或铊离子。

[0013] 一种薄膜电致发光器件,该薄膜电致发光器件包括依次层叠的衬底、阳极层、发光层以及阴极层,所述发光层的材料为钛锰共掺杂钒硅酸盐发光材料,该钛锰共掺杂钒硅酸盐发光材料的化学式为 $\text{Me}_2\text{V}_2\text{Si}_3\text{O}_{14}:x\text{Ti}^{4+},y\text{Mn}^{4+}$,其中, x 为 $0.01 \sim 0.05$, y 为 $0.005 \sim 0.03$, Me 为铝离子,镓离子,铟离子或铊离子。

[0014] 一种薄膜电致发光器件的制备方法,包括以下步骤:

[0015] 提供具有阳极的衬底;

[0016] 根据 $\text{Me}_2\text{V}_2\text{Si}_3\text{O}_{14}:x\text{Ti}^{4+},y\text{Mn}^{4+}$ 各元素的化学计量比称取 Me_2O_3 , V_2O_5 , SiO_2 , TiO_2 和 MnO_2 粉体并混合均匀得到混合粉末,将所述混合粉末在 $900^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ 烧结 0.5 小时 $\sim$ 3 小时即制成靶材,其中, x 为 $0.01 \sim 0.05$, y 为 $0.005 \sim 0.03$, Me 为铝离子,镓离子,铟离子或铊离子;

[0017] 将所述靶材以及所述具有阳极的衬底装入脉冲激光沉积镀膜设备的真空腔体,并将真空腔体的真空度设置为 $1.0 \times 10^{-5}\text{Pa} \sim 1.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$;及

[0018] 调整脉冲激光沉积镀膜工艺参数为:基靶间距为 $45\text{mm} \sim 95\text{mm}$,工作压强 $0.2\text{Pa} \sim 4\text{Pa}$,工作气体的流量为 $10\text{sccm} \sim 35\text{sccm}$,衬底温度为 $250^\circ\text{C} \sim 750^\circ\text{C}$,激光能量为 $50 \sim 500\text{W}$,接着进行制膜,在所述阳极上制备得到发光层,所述发光层的材料为钛锰共掺杂钒硅酸盐发光材料,该钛锰共掺杂钒硅酸盐发光材料的化学式为 $\text{Me}_2\text{V}_2\text{Si}_3\text{O}_{14}:x\text{Ti}^{4+},y\text{Mn}^{4+}$,其中, x 为 $0.01 \sim 0.05$, y 为 $0.005 \sim 0.03$, Me 为铝离子,镓离子,铟离子或铊离子;

[0019] 在所述发光层上制备阴极,得到所述薄膜电致发光器件。

[0020] 本发明钛锰共掺杂钒硅酸盐发光材料,基质钒硅酸盐其具有较高的热学和力学稳定性,还具有良好的光学透明性,较低的声子能量,为发光离子提供了优良的晶场,从而在光电能量转换的过程中产生较少无辐射跃迁,具有较高的发光效率。对于掺杂离子, Ti^{4+} 可进入基质的晶格,与阴离子之间键合组成整个晶体骨架,存在着强烈的离子-晶格相互作用,具有较低的无辐射跃迁几率,光电转化效率高;而 Mn^{4+} 离子的价态丰富,失去电子后的 3d 电子轨道能级跃迁范围广, d-d 跃迁得到的辐射容易被众多基质的晶场加强,发光稳定。

[0021] 上述钛锰共掺杂钒硅酸盐发光材料 ($\text{Me}_2\text{V}_2\text{Si}_3\text{O}_{14}:x\text{Ti}^{4+},y\text{Mn}^{4+}$) 制成的发光薄膜的电致发光光谱 (EL) 中,在 520nm 波长区有很强的发光峰,能够应用于薄膜电致发光显示器中。

【附图说明】

[0022] 图 1 为一实施方式的薄膜电致发光器件的结构示意图;

[0023] 图 2 为实施例 1 制备的钛锰共掺杂钒硅酸盐发光薄膜的电致发光谱图;

[0024] 图 3 为实施例 1 制备的铈锡共掺杂氟磷酸盐发光薄膜的 XRD 图;

[0025] 图 4 是实施例 1 制备的薄膜电致发光器件的电压与电流和亮度关系图。

【具体实施方式】

[0026] 下面结合附图和具体实施例对钛锰共掺杂钒硅酸盐发光材料、其制备方法、钛锰共掺杂钒硅酸盐发光薄膜、其制备方法、薄膜电致发光器件及其制备方法进一步阐明。

[0027] 一实施方式的钛锰共掺杂钒硅酸盐发光材料,其化学式为 $\text{Me}_2\text{V}_2\text{Si}_3\text{O}_{14}:\text{xTi}^{4+}, \text{yMn}^{4+}$ 的钛锰共掺杂钒硅酸盐发光薄膜,其中, x 为 0.01 ~ 0.05, y 为 0.005 ~ 0.03, Me 为铝离子,镓离子,铟离子或铊离子。

[0028] 优选的, x 为 0.03, y 为 0.01。

[0029] 该钛锰共掺杂钒硅酸盐发光材料中 $\text{Me}_2\text{V}_2\text{Si}_3\text{O}_{14}$ 是基质,钛离子和锰离子是激活元素。该钛锰共掺杂钒硅酸盐发光材料制成的发光薄膜的电致发光光谱(EL)中,在 520 波长区有很强的发光峰,能够应用于薄膜电致发光显示器中。

[0030] 上述钛锰共掺杂钒硅酸盐发光材料的制备方法,包括以下步骤:

[0031] 步骤 S11、根据 $\text{Me}_2\text{V}_2\text{Si}_3\text{O}_{14}:\text{xTi}^{4+}, \text{yMn}^{4+}$ 各元素的化学计量比称取 Me_2O_3 , V_2O_5 , SiO_2 , TiO_2 和 MnO_2 粉体并混合均匀得到混合粉末,其中, x 为 0.01 ~ 0.05, y 为 0.005 ~ 0.03, Me 为铝离子,镓离子,铟离子或铊离子;

[0032] 该步骤中,优选的, x 为 0.03, y 为 0.01。

[0033] 步骤 S12、将所述混合粉末在 $900^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ 烧结 0.5 小时 ~ 3 小时即得到化学式为 $\text{Me}_2\text{V}_2\text{Si}_3\text{O}_{14}:\text{xTi}^{4+}, \text{yMn}^{4+}$ 的钛锰共掺杂钒硅酸盐发光材料。

[0034] 该步骤中,优选的在 1250°C 烧结 1.5 小时。

[0035] 一实施方式的钛锰共掺杂钒硅酸盐发光薄膜,该钛锰共掺杂钒硅酸盐发光薄膜的材料的化学式为 $\text{Me}_2\text{V}_2\text{Si}_3\text{O}_{14}:\text{xTi}^{4+}, \text{yMn}^{4+}$,其中, x 为 0.01 ~ 0.05, y 为 0.005 ~ 0.03, Me 为铝离子,镓离子,铟离子或铊离子。

[0036] 优选的, x 为 0.03, y 为 0.01。

[0037] 上述钛锰共掺杂钒硅酸盐发光薄膜的制备方法,包括以下步骤:

[0038] 步骤 S21、根据 $\text{Me}_2\text{V}_2\text{Si}_3\text{O}_{14}:\text{xTi}^{4+}, \text{yMn}^{4+}$ 各元素的化学计量比称取 Me_2O_3 , V_2O_5 , SiO_2 , TiO_2 和 MnO_2 粉体并混合均匀得到混合粉末,将所述混合粉末在 $900^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ 烧结 0.5 小时 ~ 3 小时制成靶材,其中, x 为 0.01 ~ 0.05, y 为 0.005 ~ 0.03, Me 为铝离子,镓离子,铟离子或铊离子;

[0039] 该步骤中,优选的, x 为 0.03, y 为 0.01,在 1250°C 烧结 1.5 小时成直径为 50mm,厚度为 2mm 的陶瓷靶材。

[0040] 步骤 S22、将所述靶材以及衬底装入脉冲激光沉积镀膜设备的真空腔体,并将真空腔体的真空度设置为 $1.0 \times 10^{-5} \text{Pa} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{Pa}$;

[0041] 该步骤中,优选的,真空度为 $5 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 。

[0042] 步骤 S23、调整脉冲激光沉积镀膜工艺参数为:基靶间距为 45mm ~ 95mm,工作压强 0.2Pa ~ 4Pa,工作气体的流量为 10sccm ~ 35sccm,衬底温度为 $250^\circ\text{C} \sim 750^\circ\text{C}$,激光能量为 50 ~ 500W,接着进行制膜,得到化学式为 $\text{Me}_2\text{V}_2\text{Si}_3\text{O}_{14}:\text{xTi}^{4+}, \text{yMn}^{4+}$ 的钛锰共掺杂钒硅酸盐发光薄膜,其中, x 为 0.01 ~ 0.05, y 为 0.005 ~ 0.03, Me 为铝离子,镓离子,铟离子或铊离子。

[0043] 该步骤中,优选的基靶间距为 60mm,工作压强 2Pa,工作气体为氧气,工作气体的流量为 25sccm,衬底温度为 500°C ,激光能量为 300W。

[0044] 优选的,钛锰共掺杂钒硅酸盐发光薄膜的厚度为 60nm ~ 350nm,更优选地,钛锰共掺杂钒硅酸盐发光薄膜的厚度为 130nm。

[0045] 请参阅图 1,一实施方式的薄膜电致发光器件 100,该薄膜电致发光器件 100 包括

依次层叠的衬底 1、阳极 2、发光层 3 以及阴极 4。

[0046] 衬底 1 为玻璃衬底。阳极 2 为形成于玻璃衬底上的氧化铟锡(ITO)。发光层 3 的材料为钛锰共掺杂钒硅酸盐发光材料,该钛锰共掺杂钒硅酸盐发光材料的化学式为 $\text{Me}_2\text{V}_2\text{Si}_3\text{O}_{14}:\text{xTi}^{4+}, \text{yMn}^{4+}$ 的钛锰共掺杂钒硅酸盐发光薄膜,其中, x 为 $0.01 \sim 0.05$, y 为 $0.005 \sim 0.03$, Me 为铝离子,镓离子,铟离子或铊离子。阴极 4 的材质为银(Ag)。

[0047] 优选的,发光层 3 的厚度为 $60\text{nm} \sim 350\text{nm}$,更优选地,发光层 3 的厚度为 130nm 。

[0048] 上述薄膜电致发光器件的制备方法,包括以下步骤:

[0049] 步骤 S31、提供具有阳极 2 的衬底 1。

[0050] 本实施方式中,衬底 1 为玻璃衬底,阳极 2 为形成于玻璃衬底上的氧化铟锡(ITO)。具有阳极 2 的衬底 1 先后用丙酮、无水乙醇和去离子水超声清洗并用对其进行氧等离子处理。

[0051] 步骤 S32、在阳极 2 上形成发光层 3,发光层 3 的材料为钛锰共掺杂钒硅酸盐发光材料,该钛锰共掺杂钒硅酸盐发光材料的化学式为 $\text{Me}_2\text{V}_2\text{Si}_3\text{O}_{14}:\text{xTi}^{4+}, \text{yMn}^{4+}$,其中, x 为 $0.01 \sim 0.05$, y 为 $0.005 \sim 0.03$, Me 为铝离子,镓离子,铟离子或铊离子。

[0052] 本实施方式中,发光层 3 由以下步骤制得:

[0053] 首先,根据 $\text{Me}_2\text{V}_2\text{Si}_3\text{O}_{14}:\text{xTi}^{4+}, \text{yMn}^{4+}$ 各元素的化学计量比称取 Me_2O_3 , V_2O_5 , SiO_2 , TiO_2 和 MnO_2 粉体并混合均匀得到混合粉末,将所述混合粉末在 $900^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ 烧结 0.5 小时 ~ 3 小时制成靶材,其中, x 为 $0.01 \sim 0.05$, y 为 $0.005 \sim 0.03$, Me 为铝离子,镓离子,铟离子或铊离子;

[0054] 该步骤中,优选的, x 为 0.03 , y 为 0.01 ,在 1250°C 烧结 1.5 小时成直径为 50mm ,厚度为 2mm 的陶瓷靶材。

[0055] 其次,将所述靶材以及衬底装入脉冲激光沉积镀膜设备的真空腔体,并将真空腔体的真空度设置为 $1.0 \times 10^{-5}\text{Pa} \sim 1.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$;

[0056] 该步骤中,优选的,所述衬底为玻璃或蓝宝石。

[0057] 该步骤中,优选的,真空度为 $5 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 。

[0058] 然后,调整脉冲激光沉积镀膜工艺参数为:基靶间距为 $45\text{mm} \sim 95\text{mm}$,工作压强 $0.2\text{Pa} \sim 4\text{Pa}$,工作气体的流量为 $10\text{sccm} \sim 35\text{sccm}$,衬底温度为 $250^\circ\text{C} \sim 750^\circ\text{C}$,激光能量为 $50 \sim 500\text{W}$,接着进行制膜,得到化学式为 $\text{Me}_2\text{V}_2\text{Si}_3\text{O}_{14}:\text{xTi}^{4+}, \text{yMn}^{4+}$ 的钛锰共掺杂钒硅酸盐发光薄膜,其中, x 为 $0.01 \sim 0.05$, y 为 $0.005 \sim 0.03$, Me 为铝离子,镓离子,铟离子或铊离子。

[0059] 该步骤中,优选的基靶间距为 60mm ,工作压强 2Pa ,工作气体为氧气,工作气体的流量为 25sccm ,衬底温度为 500°C ,激光能量为 300W 。

[0060] 本实施方式中,阴极 4 的材料为银(Ag),通过蒸镀的方法制备。

[0061] 本发明钛锰共掺杂钒硅酸盐发光材料,基质钒硅酸盐其具有较高的热学和力学稳定性,还具有良好的光学透明性,较低的声子能量,为发光离子提供了优良的晶场,从而在光电能量转换的过程中产生较少无辐射跃迁,具有较高的发光效率。对于掺杂离子, Ti^{4+} 可进入基质的晶格,与阴离子之间键合组成整个晶体骨架,存在着强烈的离子-晶格相互作用,具有较低的无辐射跃迁几率,光电转化效率高;而 Mn^{4+} 离子的价态丰富,失去电子后的 3d 电子轨道能级跃迁范围广, d-d 跃迁得到的辐射容易被众多基质的晶场加强,发光稳

定。

[0062] 上述钛锰共掺杂钒硅酸盐发光材料($\text{Me}_2\text{V}_2\text{Si}_3\text{O}_{14}:\text{xTi}^{4+}, \text{yMn}^{4+}$)制成的发光薄膜的电致发光光谱(EL)中,在 520nm 波长区有很强的发光峰,能够应用于薄膜电致发光显示器中。

[0063] 下面为具体实施例。

[0064] 实施例 1

[0065] 选用纯度为 99.99% 的粉体,将 Al_2O_3 , V_2O_5 , SiO_2 , TiO_2 和 MnO_2 粉体按照摩尔比为 1mmol, 1mmol, 3mmol, 0.03mmol, 0.01mmol 混合均匀得到混合粉末,将混合粉末在 1250℃ 烧结 1.5h 形成直径为 50mm,厚度为 2mm 的陶瓷靶材,并将靶材装入脉冲激光沉积镀膜设备的真空腔体内。然后,先后用丙酮、无水乙醇和去离子水超声清洗带 ITO 的玻璃衬底,并用对其进行氧等离子处理,放入真空腔体。把靶材和衬底的距离设定为 60mm。用机械泵和分子泵把腔体的真空度抽到 $5.0 \times 10^{-4}\text{Pa}$,氧气的工作气体流量为 25sccm,压强调节为 2.0Pa,衬底温度为 500℃,激光能量为 300W,得到化学式为 $\text{Al}_2\text{V}_2\text{Si}_3\text{O}_{14}:0.03\text{Ti}^{4+}, 0.01\text{Mn}^{4+}$ 的发光薄膜,发光薄膜厚度为 130nm,然后在发光薄膜上面蒸镀一层 Ag,作为阴极。

[0066] 本实施例中得到的钛锰共掺杂钒硅酸盐发光薄膜的化学式为 $\text{Al}_2\text{V}_2\text{Si}_3\text{O}_{14}:0.03\text{Ti}^{4+}, 0.01\text{Mn}^{4+}$,其中 $\text{Al}_2\text{V}_2\text{Si}_3\text{O}_{14}$ 是基质, Ti^{4+} 和 Mn^{4+} 是激活元素。

[0067] 请参阅图 2,图 2 所示为得到的钛锰共掺杂钒硅酸盐发光薄膜的电致发光谱(EL)。由图 2 可以看出,电致发光谱中,在 520nm 波长区有很强的发光峰,能够应用于薄膜电致发光显示器中。

[0068] 请参阅图 3,图 3 为实施例 1 制备的钛锰共掺杂钒硅酸盐发光薄膜的 XRD 曲线,测试对照标准 PDF 卡片。从图 3 中可以看出图中 X 射线衍射峰对应的是钒硅酸盐的特征峰,没有出现掺杂元素及杂质相关的峰,说明钛锰掺杂离子进入了钒硅酸盐的晶格,样品具有良好的结晶性质。

[0069] 请参阅图 4,图 4 为实施例 1 制备的薄膜电致发光器件的电压与电流和亮度关系图,在附图 4 中曲线 1 是电压与电流密度关系曲线,可看出器件从 6.0V 开始发光,曲线 2 是电压与亮度关系曲线,最大亮度为 $160\text{cd}/\text{m}^2$,表明器件具有良好的发光特性。

[0070] 实施例 2

[0071] 选用纯度为 99.99% 的粉体,将 Al_2O_3 , V_2O_5 , SiO_2 , TiO_2 和 MnO_2 粉体按照摩尔数为 1mmol, 1mmol, 3mmol, 0.005mmol, 0.005mmol 混合均匀得到混合粉末,将混合粉末在 900℃ 烧结 0.5h 形成直径为 50mm,厚度为 2mm 的陶瓷靶材,并将靶材装入脉冲激光沉积镀膜设备的真空腔体内。然后,先后用丙酮、无水乙醇和去离子水超声清洗带 ITO 的玻璃衬底,并用对其进行氧等离子处理,放入真空腔体。把靶材和衬底的距离设定为 45mm。用机械泵和分子泵把腔体的真空度抽到 $1.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$,氧气的工作气体流量为 10sccm,压强调节为 0.5Pa,衬底温度为 250℃,激光能量为 80W,得到化学式为 $\text{Al}_2\text{V}_2\text{Si}_3\text{O}_{14}:0.005\text{Ti}^{4+}, 0.005\text{Mn}^{4+}$ 的发光薄膜,发光薄膜厚度为 60nm,然后在发光薄膜上面蒸镀一层 Ag,作为阴极。

[0072] 实施例 3

[0073] 选用纯度为 99.99% 的粉体,将 Al_2O_3 , V_2O_5 , SiO_2 , TiO_2 和 MnO_2 粉体按照摩尔数为 1mmol, 1mmol, 3mmol, 0.05mmol, 0.03mmol 混合均匀得到混合粉末,将混合粉末在 1300℃ 烧结 3h 形成直径为 50mm,厚度为 2mm 的陶瓷靶材,并将靶材装入脉冲激光沉积镀膜设备的真

空腔体内。然后,先后用丙酮、无水乙醇和去离子水超声清洗带ITO的玻璃衬底,并用对其进行氧等离子处理,放入真空腔体。把靶材和衬底的距离设定为95mm。用机械泵和分子泵把腔体的真空度抽到 1.0×10^{-5} Pa,氧气的工作气体流量为35sccm,压强调节为4.0Pa,衬底温度为750℃,激光能量50W,得到化学式为 $\text{Al}_2\text{V}_2\text{Si}_3\text{O}_{14}:0.05\text{Ti}^{4+}, 0.03\text{Mn}^{4+}$ 的发光薄膜,发光薄膜厚度为350nm,然后在发光薄膜上面蒸镀一层Ag,作为阴极。

[0074] 实施例4

[0075] 选用纯度为99.99%的粉体,将 Ga_2O_3 , V_2O_5 , SiO, TiO_2 和 MnO_2 粉体按照摩尔数为1mmol, 1mmol, 3mmol, 0.03mmol, 0.01mmol混合均匀得到混合粉末,将混合粉末在1250℃烧结2h形成直径为50mm,厚度为2mm的陶瓷靶材,并将靶材装入脉冲激光沉积镀膜设备的真空腔体内。然后,先后用丙酮、无水乙醇和去离子水超声清洗带ITO的玻璃衬底,并用对其进行氧等离子处理,放入真空腔体。把靶材和衬底的距离设定为60mm。用机械泵和分子泵把腔体的真空度抽到 5.0×10^{-4} Pa,氧气的工作气体流量为25sccm,压强调节为2.0Pa,衬底温度为500℃,激光能量300W,得到化学式为 $\text{Ga}_2\text{V}_2\text{Si}_3\text{O}_{14}:0.03\text{Ti}^{4+}, 0.01\text{Mn}^{4+}$ 的发光薄膜,发光薄膜厚度为200nm,然后在发光薄膜上面蒸镀一层Ag,作为阴极。

[0076] 实施例5

[0077] 选用纯度为99.99%的粉体,将 Ga_2O_3 , V_2O_5 , SiO, TiO_2 和 MnO_2 粉体按照摩尔数为1mmol, 1mmol, 3mmol, 0.005mmol, 0.005mmol混合均匀得到混合粉末,将混合粉末在900℃烧结1h,形成直径为50mm,厚度为2mm的陶瓷靶材,并将靶材装入脉冲激光沉积镀膜设备的真空腔体内。然后,先后用丙酮、无水乙醇和去离子水超声清洗带ITO的玻璃衬底,并用对其进行氧等离子处理,放入真空腔体。把靶材和衬底的距离设定为45mm。用机械泵和分子泵把腔体的真空度抽到 1.0×10^{-3} Pa,氧气的工作气体流量为10sccm,压强调节为0.2Pa,衬底温度为250℃,激光能量500W,得到化学式为 $\text{Ga}_2\text{V}_2\text{Si}_3\text{O}_{14}:0.005\text{Ti}^{4+}, 0.005\text{Mn}^{4+}$ 的发光薄膜,发光薄膜厚度为100nm,然后在发光薄膜上面蒸镀一层Ag,作为阴极。

[0078] 实施例6

[0079] 选用纯度为99.99%的粉体,将 Ga_2O_3 , V_2O_5 , SiO, TiO_2 和 MnO_2 粉体按照摩尔数为1mmol, 1mmol, 3mmol, 0.05mmol, 0.03mmol混合均匀得到混合粉末,将混合粉末在1300℃烧结1.5h,形成直径为50mm,厚度为2mm的陶瓷靶材,并将靶材装入脉冲激光沉积镀膜设备的真空腔体内。然后,先后用丙酮、无水乙醇和去离子水超声清洗带ITO的玻璃衬底,并用对其进行氧等离子处理,放入真空腔体。把靶材和衬底的距离设定为95mm。用机械泵和分子泵把腔体的真空度抽到 1.0×10^{-5} Pa,氧气的工作气体流量为35sccm,压强调节为4.0Pa,衬底温度为750℃,激光能量50W,得到化学式为 $\text{Ga}_2\text{V}_2\text{Si}_3\text{O}_{14}:0.05\text{Ti}^{4+}, 0.03\text{Mn}^{4+}$ 的发光薄膜,发光薄膜厚度为150nm,然后在发光薄膜上面蒸镀一层Ag,作为阴极。

[0080] 实施例7

[0081] 选用纯度为99.99%的粉体,将 In_2O_3 , V_2O_5 , SiO, TiO_2 和 MnO_2 粉体按照摩尔数为1mmol, 1mmol, 3mmol, 0.03mmol, 0.01mmol混合均匀得到混合粉末,将混合粉末在1250℃烧结3h,形成直径为50mm,厚度为2mm的陶瓷靶材,并将靶材装入脉冲激光沉积镀膜设备的真空腔体内。然后,先后用丙酮、无水乙醇和去离子水超声清洗带ITO的玻璃衬底,并用对其进行氧等离子处理,放入真空腔体。把靶材和衬底的距离设定为60mm。用机械泵和分子泵把腔体的真空度抽到 5.0×10^{-4} Pa,氧气的工作气体流量为25sccm,压强调节为2.0Pa,衬底

温度为 500℃, 激光能量为 300W, 得到化学式为 $\text{In}_2\text{V}_2\text{Si}_3\text{O}_{14}:0.03\text{Ti}^{4+}, 0.01\text{Mn}^{4+}$ 的发光薄膜, 发光薄膜厚度为 350nm, 然后在发光薄膜上面蒸镀一层 Ag, 作为阴极。

[0082] 实施例 8

[0083] 选用纯度为 99.99% 的粉体, 将 In_2O_3 , V_2O_5 , SiO_2 , TiO_2 和 MnO_2 粉体按照摩尔数为 1mmol, 1mmol, 3mmol, 0.005mmol, 0.005mmol 混合均匀得到混合粉末, 将混合粉末在 900℃ 烧结 0.5h, 形成直径为 50mm, 厚度为 2mm 的陶瓷靶材, 并将靶材装入脉冲激光沉积镀膜设备的真空腔体内。然后, 先后用丙酮、无水乙醇和去离子水超声清洗带 ITO 的玻璃衬底, 并用对其进行氧等离子处理, 放入真空腔体。把靶材和衬底的距离设定为 45mm。用机械泵和分子泵把腔体的真空度抽到 $1.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$, 氧气的工作气体流量为 10sccm, 压强调节为 0.2Pa, 衬底温度为 250℃, 激光能量为 500W, 得到化学式为 $\text{In}_2\text{V}_2\text{Si}_3\text{O}_{14}:0.005\text{Ti}^{4+}, 0.005\text{Mn}^{4+}$ 的发光薄膜, 发光薄膜厚度为 60nm, 然后在发光薄膜上面蒸镀一层 Ag, 作为阴极。

[0084] 实施例 9

[0085] 选用纯度为 99.99% 的粉体, 将 In_2O_3 , V_2O_5 , SiO_2 , TiO_2 和 MnO_2 粉体按照摩尔数为 1mmol, 1mmol, 3mmol, 0.05mmol, 0.03mmol 混合均匀得到混合粉末, 将混合粉末在 1300℃ 烧结 2h, 形成直径为 50mm, 厚度为 2mm 的陶瓷靶材, 并将靶材装入脉冲激光沉积镀膜设备的真空腔体内。然后, 先后用丙酮、无水乙醇和去离子水超声清洗带 ITO 的玻璃衬底, 并用对其进行氧等离子处理, 放入真空腔体。把靶材和衬底的距离设定为 95mm。用机械泵和分子泵把腔体的真空度抽到 $1.0 \times 10^{-5}\text{Pa}$, 氧气的工作气体流量为 35sccm, 压强调节为 4.0Pa, 衬底温度为 750℃, 激光能量为 50W, 得到化学式为 $\text{In}_2\text{V}_2\text{Si}_3\text{O}_{14}:0.05\text{Ti}^{4+}, 0.03\text{Mn}^{4+}$ 的发光薄膜, 发光薄膜厚度为 200nm, 然后在发光薄膜上面蒸镀一层 Ag, 作为阴极。

[0086] 实施例 10

[0087] 选用纯度为 99.99% 的粉体, 将 Tl_2O_3 , V_2O_5 , SiO_2 , TiO_2 和 MnO_2 粉体按照摩尔数为 1mmol, 1mmol, 3mmol, 0.03mmol, 0.01mmol 混合均匀得到混合粉末, 将混合粉末在 1250℃ 烧结 1h, 形成直径为 50mm, 厚度为 2mm 的陶瓷靶材, 并将靶材装入脉冲激光沉积镀膜设备的真空腔体内。然后, 先后用丙酮、无水乙醇和去离子水超声清洗带 ITO 的玻璃衬底, 并用对其进行氧等离子处理, 放入真空腔体。把靶材和衬底的距离设定为 60mm。用机械泵和分子泵把腔体的真空度抽到 $5.0 \times 10^{-4}\text{Pa}$, 氧气的工作气体流量为 25sccm, 压强调节为 2.0Pa, 衬底温度为 500℃, 激光能量为 300W, 得到化学式为 $\text{Tl}_2\text{V}_2\text{Si}_3\text{O}_{14}:0.03\text{Ti}^{4+}, 0.01\text{Mn}^{4+}$ 的发光薄膜, 发光薄膜厚度为 100nm, 然后在发光薄膜上面蒸镀一层 Ag, 作为阴极。

[0088] 实施例 11

[0089] 选用纯度为 99.99% 的粉体, 将 Tl_2O_3 , V_2O_5 , SiO_2 , TiO_2 和 MnO_2 粉体按照摩尔数为 1mmol, 1mmol, 3mmol, 0.005mmol, 0.005mmol 混合均匀得到混合粉末, 将混合粉末在 900℃ 烧结 2.5h, 形成直径为 50mm, 厚度为 2mm 的陶瓷靶材, 并将靶材装入脉冲激光沉积镀膜设备的真空腔体内。然后, 先后用丙酮、无水乙醇和去离子水超声清洗带 ITO 的玻璃衬底, 并用对其进行氧等离子处理, 放入真空腔体。把靶材和衬底的距离设定为 45mm。用机械泵和分子泵把腔体的真空度抽到 $1.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$, 氧气的工作气体流量为 10sccm, 压强调节为 0.2Pa, 衬底温度为 250℃, 激光能量为 500W, 得到化学式为 $\text{Tl}_2\text{V}_2\text{Si}_3\text{O}_{14}:0.005\text{Ti}^{4+}, 0.005\text{Mn}^{4+}$ 的发光薄膜, 发光薄膜厚度为 150nm, 然后在发光薄膜上面蒸镀一层 Ag, 作为阴极。

[0090] 实施例 12

[0091] 选用纯度为 99.99% 的粉体, 将 Tl_2O_3 , V_2O_5 , SiO_2 , TiO_2 和 MnO_2 粉体按照摩尔数为 1mmol, 1mmol, 3mmol, 0.05mmol, 0.03mmol 混合均匀得到混合粉末, 将混合粉末在 1300℃ 烧结 2h, 形成直径为 50mm, 厚度为 2mm 的陶瓷靶材, 并将靶材装入脉冲激光沉积镀膜设备的真空腔体内。然后, 先后用丙酮、无水乙醇和去离子水超声清洗带 ITO 的玻璃衬底, 并用对其进行氧等离子处理, 放入真空腔体。把靶材和衬底的距离设定为 95mm。用机械泵和分子泵把腔体的真空度抽到 $1.0 \times 10^{-5} \text{Pa}$, 氧气的工作气体流量为 35sccm, 压强调节为 4.0Pa, 衬底温度为 750℃, 激光能量为 50W, 得到化学式为 $\text{Tl}_2\text{V}_2\text{Si}_3\text{O}_{14}:0.05\text{Ti}^{4+}, 0.03\text{Mn}^{4+}$ 的发光薄膜, 发光薄膜厚度为 150nm, 然后在发光薄膜上面蒸镀一层 Ag, 作为阴极。

[0092] 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。

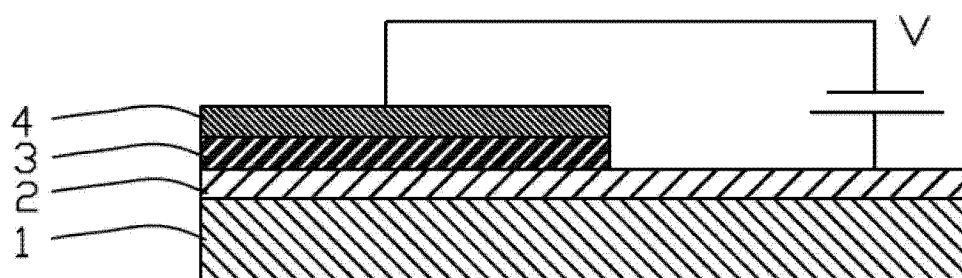


图 1

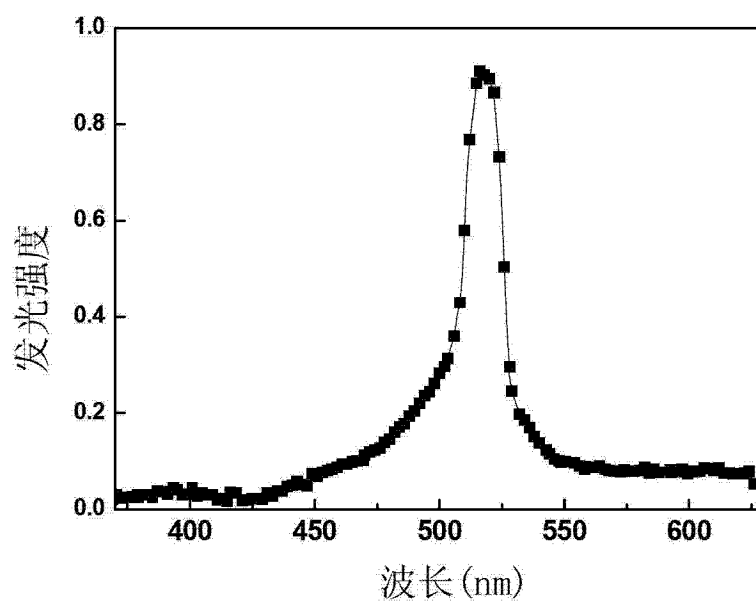


图 2

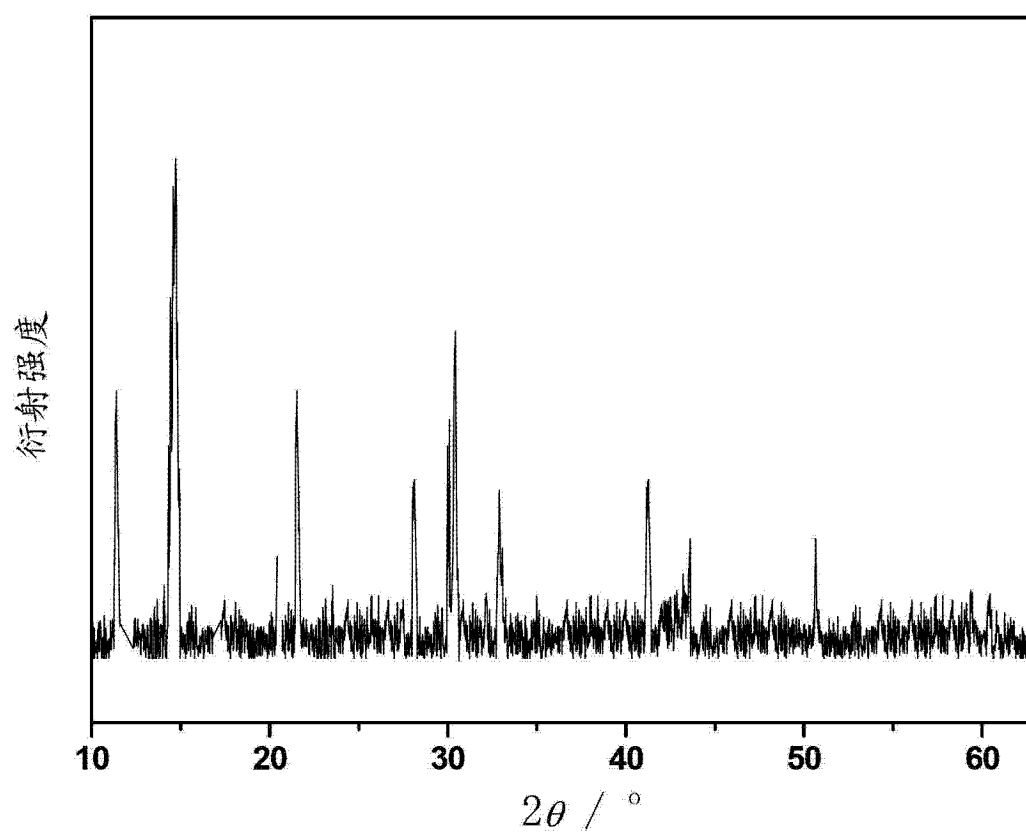


图 3

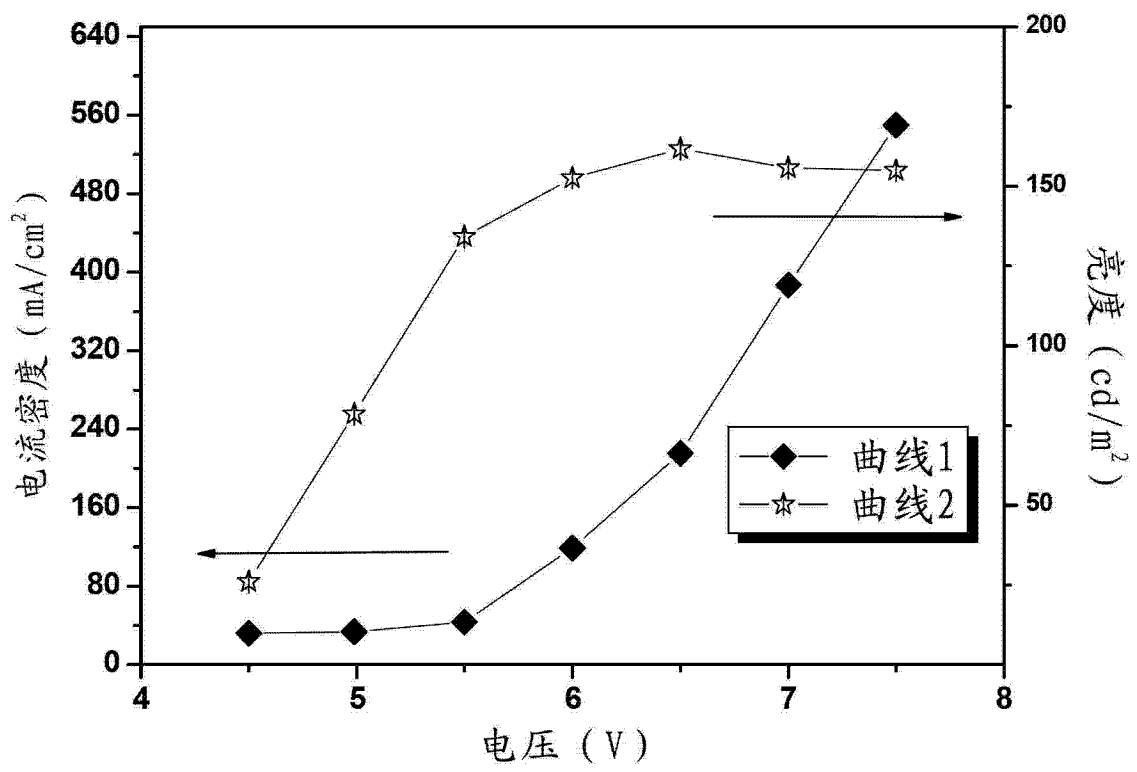


图 4

专利名称(译)	钛锰共掺杂钒硅酸盐发光材料、制备方法及其应用		
公开(公告)号	CN104342139A	公开(公告)日	2015-02-11
申请号	CN201310348081.X	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 张振华		
发明人	周明杰 陈吉星 王平 张振华		
IPC分类号	C09K11/69 H01L33/50		
代理人(译)	熊永强		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种钛锰共掺杂钒硅酸盐发光材料，其化学式为 $\text{Me}_2\text{V}_2\text{Si}_3\text{O}_{14}:\text{xTi}^{4+}, \text{yMn}^{4+}$ ，其中， x 为0.01~0.05， y 为0.005~0.03，Me为铝离子，镓离子，铟离子或铊离子。该钛锰共掺杂钒硅酸盐发光材料制成的发光薄膜的电致发光光谱(EL)中，在520nm波长区有很强的发光峰，能够应用于薄膜电致发光器件中。本发明还提供该钛锰共掺杂钒硅酸盐发光材料的制备方法及其应用。

