



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104342147 A

(43) 申请公布日 2015. 02. 11

(21) 申请号 201310346815. 0

(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 11/84 (2006. 01)

H01L 51/54 (2006. 01)

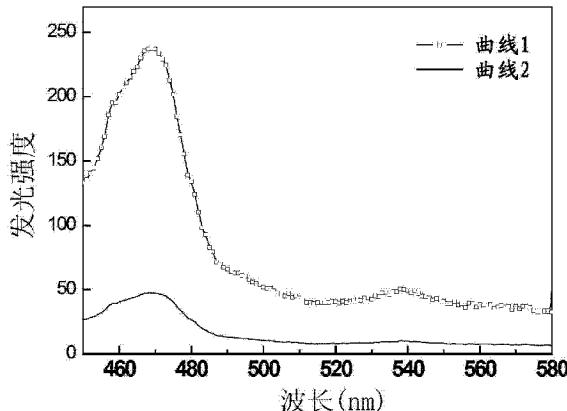
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种镱钕共掺杂硫代硅酸钇上转换发光材料
及其制备方法和有机发光二极管

(57) 摘要

本发明提供了一种镱钕共掺杂硫代硅酸钇上转换发光材料，其化学式为 $Y_{2-x-y}SiS_5:xYb^{3+}, yNd^{3+}$ ，其中， $0.005 \leq x \leq 0.03$, $0.01 \leq y \leq 0.05$ 。该镱钕共掺杂硫代硅酸钇上转换发光材料可由红外至绿光的长波辐射激发，在 469nm 波长区由 Nd³⁺ 离子 $^3P_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的跃迁辐射形成发射峰，可作为蓝光发光材料。本发明还提供了该镱钕共掺杂硫代硅酸钇上转换发光材料的制备方法以及使用该镱钕共掺杂硫代硅酸钇上转换发光材料的有机发光二极管。



1. 一种镱钕共掺杂硫代硅酸钇上转换发光材料，其特征在于，其化学式为 $Y_{2-x-y}SiS_5 : xYb^{3+}, yNd^{3+}$ ，其中， $0.005 \leq x \leq 0.03$, $0.01 \leq y \leq 0.05$ 。
2. 如权利要求1所述的镱钕共掺杂硫代硅酸钇上转换发光材料，其特征在于，所述x为0.02，y为0.03。
3. 一种镱钕共掺杂硫代硅酸钇上转换发光材料的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：
 - (1) 根据摩尔比 $(2-x-y) : 2 : x : y$ 称取 Y_2S_3 , SiS , Yb_2S_3 和 Nb_2S_3 粉体，其中， $0.005 \leq x \leq 0.03$, $0.01 \leq y \leq 0.05$ ；
 - (2) 将步骤(1)称取的粉体溶于硫化氢、硫化氢铵或硫化铵水溶液中，并加入分散剂得到前驱体溶液；
 - (3) 将步骤(2)中所得前驱体溶液导入喷雾干燥仪中，并通入惰性气体或还原性气体进行喷雾干燥，得到镱钕共掺杂硫代硅酸钇上转换发光材料，其化学式为 $Y_{2-x-y}SiS_5 : xYb^{3+}, yNd^{3+}$ ，其中， $0.005 \leq x \leq 0.03$, $0.01 \leq y \leq 0.05$ ；所述喷雾干燥仪的系统温度为 $500 \sim 1400^{\circ}C$ ，通入的气体流量控制在 $1 \sim 15L/min$ 。
4. 如权利要求3所述的镱钕共掺杂硫代硅酸钇上转换发光材料的制备方法，其特征在于，所述x为0.02，y为0.03。
5. 如权利要求3所述的镱钕共掺杂硫代硅酸钇上转换发光材料的制备方法，其特征在于，所述分散剂为聚乙二醇、乙二醇、油酸或柠檬酸。
6. 如权利要求3所述的镱钕共掺杂硫代硅酸钇上转换发光材料的制备方法，其特征在于，所述分散剂在所述前驱体溶液中的浓度为 $0.005mol/L \sim 0.05mol/L$ 。
7. 如权利要求3所述的镱钕共掺杂硫代硅酸钇上转换发光材料的制备方法，其特征在于，所述惰性气体或还原气体为氮气，氩气或氢气的一种或几种的混合。
8. 如权利要求3所述的镱钕共掺杂硫代硅酸钇上转换发光材料的制备方法，其特征在于，所述喷雾干燥过程中，所述喷雾干燥仪的系统温度为 $1200^{\circ}C$ 。
9. 如权利要求3所述的镱钕共掺杂硫代硅酸钇上转换发光材料的制备方法，其特征在于，所述喷雾干燥过程中，通入的气体流量控制在 $12L/min$ 。
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镱钕共掺杂硫代硅酸钇上转换发光材料，其化学式为 $Y_{2-x-y}SiS_5 : xYb^{3+}, yNd^{3+}$ ，其中， $0.005 \leq x \leq 0.03$, $0.01 \leq y \leq 0.05$ 。

一种镱钕共掺杂硫代硅酸钇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,具体涉及一种镱钕共掺杂硫代硅酸钇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镱钕共掺杂硫代硅酸钇上转换发光材料,仍未见报道。

发明内容

[0004] 为解决上述现有技术的问题,本发明提供了一种镱钕共掺杂硫代硅酸钇上转换发光材料及其制备方法和有机发光二极管。本发明提供的镱钕共掺杂硫代硅酸钇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,本发明提供了一种镱钕共掺杂硫代硅酸钇上转换发光材料,其化学式为 $\text{Y}_{2-x-y}\text{SiS}_5 : \text{xYb}^{3+}, \text{yNd}^{3+}$,其中, $0.005 \leq x \leq 0.03, 0.01 \leq y \leq 0.05$ 。

[0006] 优选地,所述x为0.02,y为0.03。

[0007] 硫代硅酸钇 Y_2SiS_5 基质具有很宽的辐射吸收能级,因此可以诱发更强的波段辐射;而 Nd^{3+} 离子发生 $^2\text{P}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 的跃迁辐射形成469nm波长区的发射峰,从而提供了白光器件所需要的蓝色光; Yb^{3+} 离子在该发光材料体系中充当敏化离子的作用,把基质吸收的能量更多的传递到发光中心离子以得到更高的发光效率。

[0008] 第二方面,本发明提供了一种镱钕共掺杂硫代硅酸钇上转换发光材料的制备方法,包括以下步骤:

[0009] (1)根据摩尔比 $(2-x-y):2:x:y$ 称取 Y_2S_3 , SiS , Yb_2S_3 和 Nb_2S_3 粉体,其中, $0.005 \leq x \leq 0.03, 0.01 \leq y \leq 0.05$;

[0010] (2)将步骤(1)称取的粉体溶于硫化氢、硫化氢铵或硫化铵水溶液中,并加入分散剂得到前驱体溶液;

[0011] (3)将步骤(2)中所得前驱体溶液导入喷雾干燥仪中,并通入惰性气体或还原性气体进行喷雾干燥,得到镱钕共掺杂硫代硅酸钇上转换发光材料,其化学式为 $\text{Y}_{2-x-y}\text{SiS}_5 : \text{xYb}^{3+}, \text{yNd}^{3+}$,其中, $0.005 \leq x \leq 0.03, 0.01 \leq y \leq 0.05$;所述喷雾干燥仪的系统温度为500~1400°C,通入的气体流量控制在1~15L/min。

- [0012] 优选地，所述 x 为 0.02, y 为 0.03。
- [0013] 所述硫化氢、硫化氢铵或硫化铵按化学计量比(相对粉体)过量，以使粉体完全溶解。
- [0014] 优选地，所述分散剂为聚乙二醇、乙二醇、油酸或柠檬酸。
- [0015] 优选地，所述分散剂在前驱体溶液中的浓度为 0.005mol/L ~ 0.05mol/L。
- [0016] 优选地，所述惰性气体或还原气体为氮气，氩气或氢气的一种或几种的混合。
- [0017] 优选地，所述喷雾干燥过程中，所述喷雾干燥仪的系统温度为 1200℃。
- [0018] 优选地，所述喷雾干燥过程中，通入的气体流量控制在 12L/min。
- [0019] 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 层中分散有镱钕共掺杂硫代硅酸钇上转换发光材料，其化学式为 $Y_{2-x-y}SiS_5 : xYb^{3+}, yNd^{3+}$ ，其中， $0.005 \leq x \leq 0.03$, $0.01 \leq y \leq 0.05$ 。
- [0020] 所述镱钕共掺杂硫代硅酸钇上转换发光材料由红外至绿光的长波辐射激发，在 469nm 波长区由 Nd^{3+} 离子 $^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 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。
- [0021] 综上，本发明提供的镱钕共掺杂硫代硅酸钇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 469nm 波长区由 Nd^{3+} 离子 $^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 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，具有极为广阔商业化发展前景。

附图说明

- [0022] 下面将结合附图及实施例对本发明作进一步说明，附图中：
- [0023] 图 1 为本发明实施例 1 的镱钕共掺杂硫代硅酸钇上转换发光材料的光致发光光谱；
- [0024] 图 2 为本发明实施例 1 的镱钕共掺杂硫代硅酸钇上转换发光材料的 XRD 图；
- [0025] 图 3 为本发明实施例 7 中有机发光二极管的结构示意图。

具体实施方式

[0026] 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。

[0027] 实施例 1

[0028] 一种镱钕共掺杂硫代硅酸钇上转换发光材料的制备方法，步骤包括：

[0029] (1) 称取 Y_2S_3 , SiS , Yb_2S_3 和 Nb_2S_3 粉体，分别为 1.97mmol, 2mmol, 0.01mmol, 0.02mmol；

[0030] (2) 将上述称取的粉体溶于过量硫化氢水溶液中，并加入聚乙二醇作为分散剂，得到前驱体溶液，聚乙二醇在前驱体溶液中的浓度为 0.01mol/L；

[0031] (3) 将所得前驱体溶液导入喷雾干燥仪的雾化器中进行喷雾干燥，先将反应系统

的温度升高到 1200℃，启动喷雾干燥仪，向喷雾干燥仪中通入氩气，流量控制为 5L/min；前驱体溶液开始雾化成气雾状，随通入的氩气进入反应系统，在反应系统生成最终产物 $\text{Y}_{1.97}\text{SiS}_5 : 0.01\text{Yb}^{3+}, 0.02\text{Nd}^{3+}$ 上转换荧光粉。

[0032] 经光谱扫描获知，本实施例所得 $\text{Y}_{1.97}\text{SiS}_5 : 0.01\text{Yb}^{3+}, 0.02\text{Nd}^{3+}$ 上转换荧光粉的较佳激发波长为 586nm。图 1 中的曲线 1 是实施例 1 的镱钕共掺杂硫代硅酸钇上转换发光材料的光致发光光谱。图 1 显示，在激发波长 586nm 下， $\text{Y}_{1.97}\text{SiS}_5 : 0.01\text{Yb}^{3+}, 0.02\text{Nd}^{3+}$ 上转换荧光粉得到 469nm 的发光峰，对应的是 Nd^{3+} 离子 $^2\text{P}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 的跃迁辐射发光。曲线 2 是同样制备条件下不掺杂共掺 Yb 元素的对比例样品 $\text{Y}_{1.97}\text{SiS}_5 : 0.02\text{Nd}^{3+}$ 上转换荧光粉的光致发光光谱。从图 1 的结果说明添加了 Yb 元素可以有效提高发光材料的发光效率。

[0033] 图 2 为实施例 1 制备的镱钕共掺杂硫代硅酸钇上转换发光材料的 XRD 图，测试对照标准 PDF 卡片。衍射峰所示为硫代硅酸钇基质的结晶峰，没有出现掺杂元素以及其它杂质的衍射峰，说明镱钕掺杂离子进入了基质的晶格，形成良好的键合。

[0034] 实施例 2

[0035] 一种镱钕共掺杂硫代硅酸钇上转换发光材料的制备方法，步骤包括：

[0036] (1) 称取 Y_2S_3 , SiS , Yb_2S_3 和 Nb_2S_3 粉体，分别为 1.92mmol, 2mmol, 0.03mmol, 0.05mmol；

[0037] (2) 将上述称取的粉体溶于过量硫化氢水溶液中，并加聚乙二醇作为分散剂，得到前驱体溶液，聚乙二醇在前驱体溶液中的浓度为 0.005mol/L；

[0038] (3) 将所得前驱体溶液导入喷雾干燥仪的雾化器中进行喷雾干燥，喷雾干燥仪的系统温度为 500℃，向雾化干燥仪中通入的氮气，流量控制为 1L/min；前驱体溶液开始雾化成气雾状，随通入的氮气进入反应系统，在反应系统生成最终产物 $\text{Y}_{1.92}\text{SiS}_5 : 0.03\text{Yb}^{3+}, 0.05\text{Nd}^{3+}$ 上转换荧光粉。

[0039] 实施例 3

[0040] 一种镱钕共掺杂硫代硅酸钇上转换发光材料的制备方法，步骤包括：

[0041] (1) 称取 Y_2S_3 , SiS , Yb_2S_3 和 Nb_2S_3 粉体，分别为 1.985mmol, 2mmol, 0.005mmol, 0.01mmol；

[0042] (2) 将上述称取的粉体溶于过量硫化氢水溶液中，并加入聚乙二醇作为分散剂，得到前驱体溶液，聚乙二醇在前驱体溶液中的浓度为 0.05mol/L；

[0043] (3) 将所得前驱体溶液导入喷雾干燥仪的雾化器中进行喷雾干燥，喷雾干燥仪的系统温度为 1400℃，向雾化干燥仪中通入的氢气，流量控制为 15L/min；前驱体溶液开始雾化成气雾状，随通入的氢气进入反应系统，在反应系统生成最终产物 $\text{Y}_{1.985}\text{SiS}_5 : 0.005\text{Yb}^{3+}, 0.01\text{Nd}^{3+}$ 上转换荧光粉。

[0044] 实施例 4

[0045] 一种镱钕共掺杂硫代硅酸钇上转换发光材料的制备方法，步骤包括：

[0046] (1) 称取 Y_2S_3 , SiS , Yb_2S_3 和 Nb_2S_3 粉体，分别为 1.972mmol, 2mmol, 0.008mmol, 0.02mmol；

[0047] (2) 将上述称取的粉体溶于过量硫化氢铵水溶液中，并加入聚乙二醇作为分散剂，得到前驱体溶液，聚乙二醇在前驱体溶液中的浓度为 0.02mol/L；

[0048] (3) 将所得前驱体溶液导入喷雾干燥仪的雾化器中进行喷雾干燥，喷雾干燥仪的

系统温度为 600 °C，向雾化干燥仪中通入的氩气，流量控制为 3L/min；前驱体溶液开始雾化成气雾状，随通入的氩气进入反应系统，在反应系统生成最终产物 $\text{Y}_{1.97}\text{SiS}_5 : 0.008\text{Yb}^{3+}, 0.02\text{Nd}^{3+}$ 上转换荧光粉。

[0049] 实施例 5

[0050] 一种镱钕共掺杂硫代硅酸钇上转换发光材料的制备方法，步骤包括：

[0051] (1) 称取 Y_2S_3 , SiS , Yb_2S_3 和 Nb_2S_3 粉体，分别为 1.95mmol, 2mmol, 0.01mmol, 0.04mmol；

[0052] (2) 将上述称取的粉体溶于过量硫化氢水溶液中，并加入聚乙二醇作为分散剂，得到前驱体溶液，聚乙二醇在前驱体溶液中的浓度为 0.03mol/L；

[0053] (3) 将所得前驱体溶液导入喷雾干燥仪的雾化器中进行喷雾干燥，喷雾干燥仪的系统温度为 1200 °C，向雾化干燥仪中通入的氩气，流量控制为 7L/min；前驱体溶液雾化成气雾状，随通入的氩气进入反应系统，在反应系统生成最终产物 $\text{Y}_{1.95}\text{SiS}_5 : 0.01\text{Yb}^{3+}, 0.04\text{Nd}^{3+}$ 上转换荧光粉。

[0054] 实施例 6

[0055] 一种镱钕共掺杂硫代硅酸钇上转换发光材料的制备方法，步骤包括：

[0056] (1) 称取 Y_2S_3 , SiS , Yb_2S_3 和 Nb_2S_3 粉体，分别为 1.935mmol, 2mmol, 0.02mmol, 0.045mmol；

[0057] (2) 将上述称取的粉体溶于过量硫化氢水溶液中，并加入聚乙二醇作为分散剂，得到前驱体溶液，聚乙二醇在前驱体溶液中的浓度为 0.01mol/L；

[0058] (3) 将所得前驱体溶液导入喷雾干燥仪的雾化器中进行喷雾干燥，喷雾干燥仪的系统温度为 1100 °C，向雾化干燥仪中通入的氩气，流量控制为 12L/min；前驱体溶液雾化成气雾状，随通入的氩气进入反应系统，在反应系统生成最终产物 $\text{Y}_{1.935}\text{SiS}_5 : 0.02\text{Yb}^{3+}, 0.045\text{Nd}^{3+}$ 上转换荧光粉。

[0059] 实施例 7

[0060] 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 制备的镱钕共掺杂硫代硅酸钇上转换发光材料 $\text{Y}_{1.97}\text{SiS}_5 : 0.01\text{Yb}^{3+}, 0.02\text{Nd}^{3+}$ 上转换荧光粉 106。

[0061] 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。

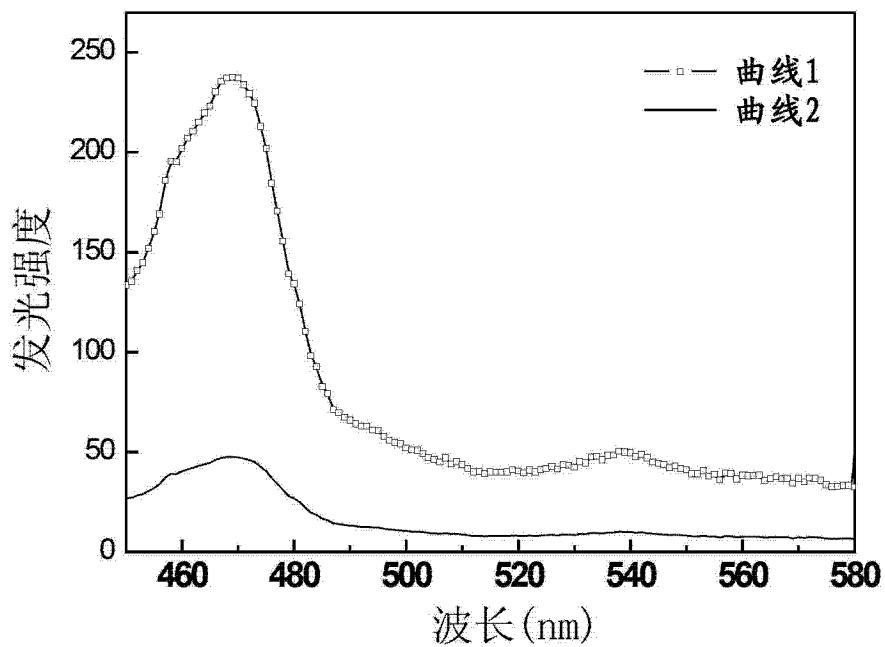


图 1

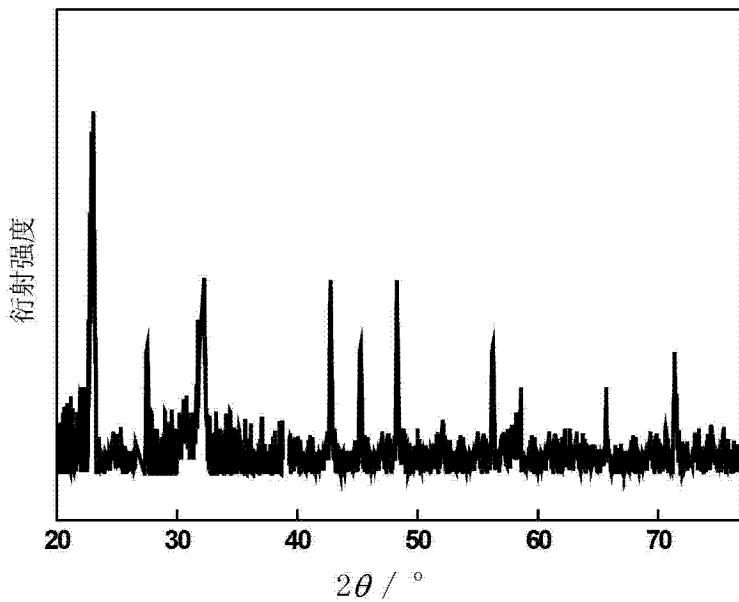


图 2

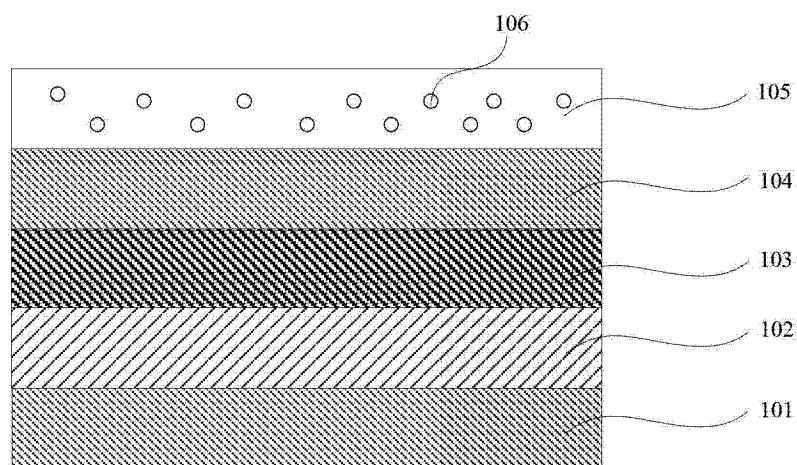


图 3

专利名称(译)	一种镱钕共掺杂硫代硅酸钇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	CN104342147A	公开(公告)日	2015-02-11
申请号	CN201310346815.0	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	C09K11/84 H01L51/54		
代理人(译)	熊永强		
外部链接	Espacenet Sipo		

摘要(译)

本发明提供了一种镱钕共掺杂硫代硅酸钇上转换发光材料，其化学式为 $Y_2-x-ySiS_5 : xYb^{3+}, yNd^{3+}$ ，其中， $0.005 \leq x \leq 0.03$ ， $0.01 \leq y \leq 0.05$ 。该镱钕共掺杂硫代硅酸钇上转换发光材料可由红外至绿光的长波辐射激发，在 $469nm$ 波长区由 Nd^{3+} 离子 $2P_{3/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ 的跃迁辐射形成发射峰，可作为蓝光发光材料。本发明还提供了该镱钕共掺杂硫代硅酸钇上转换发光材料的制备方法以及使用该镱钕共掺杂硫代硅酸钇上转换发光材料的有机发光二极管。

