



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104342141 A

(43) 申请公布日 2015. 02. 11

(21) 申请号 201310348020. 3

(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 11/72 (2006. 01)

C09K 11/73 (2006. 01)

H01L 33/50 (2010. 01)

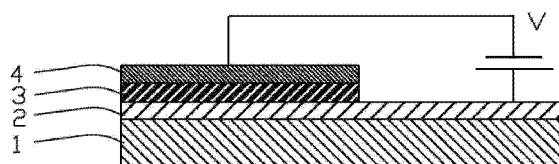
权利要求书2页 说明书8页 附图2页

(54) 发明名称

铈锡共掺杂氟磷酸盐发光材料、制备方法及其应用

(57) 摘要

一种铈锡共掺杂氟磷酸盐发光材料,其化学式为 $\text{Me}_{5-x-y}(\text{PO}_4)_3\text{F} : x\text{Ce}^{3+}, y\text{Sn}^{4+}$, 其中, x 为 0.01 ~ 0.05, y 为 0.01 ~ 0.06, Me 为镁离子, 钙离子, 锶离子或钡离子。该铈锡共掺杂氟磷酸盐发光材料制成的发光薄膜的电致发光光谱 (EL) 中, 在 450nm 和 480nm 波长区都有很强的发光峰, 能够应用于薄膜电致发光器件中。本发明还提供该铈锡共掺杂氟磷酸盐发光材料的制备方法及其应用。



1. 一种铈锡共掺杂氟磷酸盐发光材料,其特征在于,化学式为 $\text{Me}_{5-x-y}(\text{PO}_4)_3\text{F} : x\text{Ce}^{3+}, y\text{Sn}^{4+}$, 其中, x 为 $0.01 \sim 0.05$, y 为 $0.01 \sim 0.06$, Me 为镁离子,钙离子,锶离子或钡离子。

2. 一种铈锡共掺杂氟磷酸盐发光材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

根据 $\text{Me}_{5-x-y}(\text{PO}_4)_3\text{F} : x\text{Ce}^{3+}, y\text{Sn}^{4+}$ 各元素的化学计量比称取 MeO , MeF_2 , P_2O_5 , CeO_2 和 SnO_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 $0.01 \sim 0.06$, Me 为镁离子,钙离子,锶离子或钡离子;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 $\text{Me}_{5-x-y}(\text{PO}_4)_3\text{F} : x\text{Ce}^{3+}, y\text{Sn}^{4+}$ 的铈锡共掺杂氟磷酸盐发光材料。

3. 一种铈锡共掺杂氟磷酸盐发光薄膜,其特征在于,所述铈锡共掺杂氟磷酸盐发光薄膜的材料的化学式为 $\text{Me}_{5-x-y}(\text{PO}_4)_3\text{F} : x\text{Ce}^{3+}, y\text{Sn}^{4+}$, 其中, x 为 $0.01 \sim 0.05$, y 为 $0.01 \sim 0.06$, Me 为镁离子,钙离子,锶离子或钡离子。

4. 根据权利要求3所述的铈锡共掺杂氟磷酸盐发光薄膜,其特征在于,所述铈锡共掺杂氟磷酸盐发光薄膜的厚度为 $60\text{nm} \sim 350\text{nm}$ 。

5. 一种铈锡共掺杂氟磷酸盐发光薄膜的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

根据 $\text{Me}_{5-x-y}(\text{PO}_4)_3\text{F} : x\text{Ce}^{3+}, y\text{Sn}^{4+}$ 各元素的化学计量比称取 MeO , MeF_2 , P_2O_5 , CeO_2 和 SnO_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 $0.01 \sim 0.06$, Me 为镁离子,钙离子,锶离子或钡离子;

将所述靶材以及衬底装入磁控溅射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

调整磁控溅射镀膜工艺参数为:基靶间距为 $45\text{mm} \sim 95\text{mm}$,磁控溅射工作压强 $0.2\text{Pa} \sim 4\text{Pa}$,工作气体的流量为 $10\text{sccm} \sim 35\text{sccm}$,衬底温度为 $250^\circ\text{C} \sim 750^\circ\text{C}$,接着进行制膜,得到化学式为 $\text{Me}_{5-x-y}(\text{PO}_4)_3\text{F} : x\text{Ce}^{3+}, y\text{Sn}^{4+}$ 的铈锡共掺杂氟磷酸盐发光薄膜,将所述铈锡共掺杂氟磷酸盐发光薄膜置于真空度为 0.01Pa 的真空炉中退火 $1 \sim 3\text{h}$,退火温度为 $500^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$, 其中, x 为 $0.01 \sim 0.05$, y 为 $0.01 \sim 0.06$, Me 为镁离子,钙离子,锶离子或钡离子。

6. 根据权利要求5所述的铈锡共掺杂氟磷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 ,磁控溅射工作压强为 2Pa ,工作气体为氩气,工作气体的流量为 25sccm ,衬底温度为 500°C 。

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铈锡共掺杂氟磷酸盐发光材料,该铈锡共掺杂氟磷酸盐发光材料的化学式为 $\text{Me}_{5-x-y}(\text{PO}_4)_3\text{F} : x\text{Ce}^{3+}, y\text{Sn}^{4+}$, 其中, x 为 $0.01 \sim 0.05$, y 为 $0.01 \sim 0.06$, Me 为镁离子,钙离子,锶离子或钡离子。

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 $\text{Me}_{5-x-y}(\text{PO}_4)_3\text{F} : x\text{Ce}^{3+}, y\text{Sn}^{4+}$ 各元素的化学计量比称取 MeO , MeF_2 , P_2O_5 , CeO_2 和 SnO_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 $0.01 \sim 0.06$, Me 为镁离子,钙离子,锶离子或钡离子;

将所述靶材以及衬底装入磁控溅射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

调整磁控溅射镀膜工艺参数为:基靶间距为 $45\text{mm} \sim 95\text{mm}$,磁控溅射工作压强 $0.2\text{Pa} \sim 4\text{Pa}$,工作气体的流量为 $10\text{sccm} \sim 35\text{sccm}$,具有阳极的衬底温度为 $250^\circ\text{C} \sim 750^\circ\text{C}$,接着进行制膜,得到化学式为 $\text{Me}_{5-x-y}(\text{PO}_4)_3\text{F} : x\text{Ce}^{3+}, y\text{Sn}^{4+}$ 的铈锡共掺杂氟磷酸盐发光薄膜,将所述铈锡共掺杂氟磷酸盐发光薄膜置于真空度为 0.01Pa 的真空炉中退火 $1 \sim 3\text{h}$,退火温度为 $500^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$,在所述阳极上制备得到所述发光层,其中, x 为 $0.01 \sim 0.05$, y 为 $0.01 \sim 0.06$, Me 为镁离子,钙离子,锶离子或钡离子;

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 $60\text{nm} \sim 350\text{nm}$ 。

铈锡共掺杂氟磷酸盐发光材料、制备方法及其应用

【技术领域】

[0001] 本发明涉及一种铈锡共掺杂氟磷酸盐发光材料、其制备方法、铈锡共掺杂氟磷酸盐发光薄膜、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显示器的铈锡共掺杂氟磷酸盐发光材料,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铈锡共掺杂氟磷酸盐发光材料、其制备方法、铈锡共掺杂氟磷酸盐发光薄膜、其制备方法、使用该铈锡共掺杂氟磷酸盐发光材料的薄膜电致发光器件及其制备方法。

[0004] 一种铈锡共掺杂氟磷酸盐发光材料,其化学式为 $\text{Me}_{5-x-y}(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{xCe}^{3+}, \text{ySn}^{4+}$ 的铈锡共掺杂氟磷酸盐发光薄膜,其中, x 为 $0.01 \sim 0.05$, y 为 $0.01 \sim 0.06$, Me 为镁离子,钙离子,锶离子或钡离子。

[0005] 一种铈锡共掺杂氟磷酸盐发光材料的制备方法,包括以下步骤:

[0006] 根据 $\text{Me}_{5-x-y}(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{xCe}^{3+}, \text{ySn}^{4+}$ 各元素的化学计量比称取 MeO , MeF_2 , P_2O_5 , CeO_2 和 SnO_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 $0.01 \sim 0.06$, Me 为镁离子,钙离子,锶离子或钡离子;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 ~ 3 小时即得到化学式为 $\text{Me}_2\text{Si}_6\text{N}_{10}:\text{xSm}^{3+}$ 的铈锡共掺杂氟磷酸盐发光材料。

[0008] 一种铈锡共掺杂氟磷酸盐发光薄膜,该铈锡共掺杂氟磷酸盐发光薄膜的材料的化学通式为 $\text{Me}_{5-x-y}(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{xCe}^{3+}, \text{ySn}^{4+}$,其中, x 为 $0.01 \sim 0.05$, y 为 $0.01 \sim 0.06$, Me 为镁离子,钙离子,锶离子或钡离子。

[0009] 一种铈锡共掺杂氟磷酸盐发光薄膜的制备方法,包括以下步骤:

[0010] 根据 $\text{Me}_{5-x-y}(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{xCe}^{3+}, \text{ySn}^{4+}$ 各元素的化学计量比称取 MeO , MeF_2 , P_2O_5 , CeO_2 和 SnO_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 $0.01 \sim 0.06$, Me 为镁离子,钙离子,锶离子或钡离子;

[0011] 将所述靶材以及衬底装入磁控溅射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] 调整磁控溅射镀膜工艺参数为:基靶间距为 $45 \text{mm} \sim 95 \text{mm}$,磁控溅射工作压强 $0.2 \text{Pa} \sim 4 \text{Pa}$,工作气体的流量为 $10 \text{sccm} \sim 35 \text{sccm}$,衬底温度为 $250^\circ\text{C} \sim 750^\circ\text{C}$,接着进行制膜,得到化学式为 $\text{Me}_{5-x-y}(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{xCe}^{3+}, \text{ySn}^{4+}$ 的铈锡共掺杂氟磷酸盐发光薄膜,将所述

铈锡共掺杂氟磷酸盐发光薄膜置于真空度为 0.01Pa 的真空炉中退火 1 ~ 3h, 退火温度为 500℃ ~ 800℃, 其中, x 为 0.01 ~ 0.05, y 为 0.01 ~ 0.06, Me 为镁离子, 钙离子, 锶离子或钡离子。

[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铈锡共掺杂氟磷酸盐发光材料, 该铈锡共掺杂氟磷酸盐发光材料的化学式为 $\text{Me}_{5-x-y}(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{xCe}^{3+}, \text{ySn}^{4+}$, 其中, x 为 0.01 ~ 0.05, y 为 0.01 ~ 0.06, Me 为镁离子, 钙离子, 锶离子或钡离子。

[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 $\text{Me}_{5-x-y}(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{xCe}^{3+}, \text{ySn}^{4+}$ 各元素的化学计量比称取 MeO, MeF_2 , P_2O_5 , CeO_2 和 SnO_2 粉体并混合均匀得到混合粉末, 将所述混合粉末在 900℃ ~ 1300℃ 烧结 0.5 小时 ~ 3 小时制成靶材, 其中, x 为 0.01 ~ 0.05, y 为 0.01 ~ 0.06, Me 为镁离子, 钙离子, 锶离子或钡离子;

[0017] 将所述靶材以及衬底装入磁控溅射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] 调整磁控溅射镀膜工艺参数为: 基靶间距为 45mm ~ 95mm, 磁控溅射工作压强 0.2Pa ~ 4Pa, 工作气体的流量为 10sccm ~ 35sccm, 具有阳极的衬底温度为 250℃ ~ 750℃, 接着进行制膜, 得到化学式为 $\text{Me}_{5-x-y}(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{xCe}^{3+}, \text{ySn}^{4+}$ 的铈锡共掺杂氟磷酸盐发光薄膜, 将所述铈锡共掺杂氟磷酸盐发光薄膜置于真空度为 0.01Pa 的真空炉中退火 1 ~ 3h, 退火温度为 500℃ ~ 800℃, 在所述阳极上制备得到发光层, 其中, x 为 0.01 ~ 0.05, y 为 0.01 ~ 0.06, Me 为镁离子, 钙离子, 锶离子或钡离子;

[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] 本发明铈锡共掺杂氟磷酸盐发光材料, 采用氟磷酸盐作为基质, 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。铈锡共掺杂氟磷酸盐发光材料的激活元素为 Ce^{3+} 和 Sn^{4+} , 其中 Ce 是稀土元素中含量最高也是最便宜的, 相对于其他稀土离子, 它的能级结构最简单, 在基态 $4f^1$ 和激发态 $5d^1$ 之间没有中间能级, 因此产生无辐射弛豫几率低, 在不同的基质中有较宽的辐射发光波长范围; 而 Sn 作为一种重要的金属离子掺杂剂, 属于双离子施主提供施主离子, 可以获得较高的电子载流子浓度, 使被掺杂基质可以获得更高的电导率和良好的场发射性能。同时, Sn 掺杂还能改变基质的禁带宽度和光学吸收性能, 使其更容易激发辐射发光。

[0021] 上述铈锡共掺杂氟磷酸盐发光材料 ($\text{Me}_{5-x-y}(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{xCe}^{3+}, \text{ySn}^{4+}$) 制成的发光薄膜的电致发光光谱 (EL) 中, 在 450nm 和 480nm 波长区都有很强的发光峰, 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 制备的铈锡共掺杂氟磷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铈锡共掺杂氟磷酸盐发光材料、其制备方法、铈锡共掺杂氟磷酸盐发光薄膜、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] 一实施方式的铈锡共掺杂氟磷酸盐发光材料，其化学式为 $\text{Me}_{5-x-y}(\text{PO}_4)_3\text{F} : x\text{Ce}^{3+}, y\text{Sn}^{4+}$ 的铈锡共掺杂氟磷酸盐发光薄膜，其中， x 为 $0.01 \sim 0.05$ ， y 为 $0.01 \sim 0.06$ ， Me 为镁离子，钙离子，锶离子或钡离子。

[0028] 优选的， x 为 0.03 ， y 为 0.04 。

[0029] 该铈锡共掺杂氟磷酸盐发光材料中 $\text{Me}_{5-x-y}(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 是基质，铈离子和锡离子是激活元素。该铈锡共掺杂氟磷酸盐发光材料制成的发光薄膜的电致发光光谱(EL)中，在 450nm 和 480nm 波长区都有很强的发光峰，能够应用于薄膜电致发光显示器中。

[0030] 上述铈锡共掺杂氟磷酸盐发光材料的制备方法，包括以下步骤：

[0031] 步骤 S11、根据 $\text{Me}_{5-x-y}(\text{PO}_4)_3\text{F} : x\text{Ce}^{3+}, y\text{Sn}^{4+}$ 各元素的化学计量比称取 MeO ， MeF_2 ， P_2O_5 ， CeO_2 和 SnO_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 $0.01 \sim 0.06$ ， Me 为镁离子，钙离子，锶离子或钡离子；

[0032] 该步骤中，优选的， x 为 0.03 ， y 为 0.04 。

[0033] 步骤 S12、将混合粉末在 $900^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ 下烧结 0.5 小时 ~ 3 小时即得到化学式为 $\text{Me}_2\text{Si}_6\text{N}_{10} : x\text{Sm}^{3+}$ 的铈锡共掺杂氟磷酸盐发光材料。

[0034] 该步骤中，优选的在 1250°C 下烧结 1.5 小时。

[0035] 一实施方式的铈锡共掺杂氟磷酸盐发光薄膜，该铈锡共掺杂氟磷酸盐发光薄膜的材料的化学式为 $\text{Me}_{5-x-y}(\text{PO}_4)_3\text{F} : x\text{Ce}^{3+}, y\text{Sn}^{4+}$ ，其中， x 为 $0.01 \sim 0.05$ ， y 为 $0.01 \sim 0.06$ ， Me 为镁离子，钙离子，锶离子或钡离子。

[0036] 优选的， x 为 0.03 ， y 为 0.04 。

[0037] 优选的，铈锡共掺杂氟磷酸盐发光薄膜的厚度为 $60\text{nm} \sim 350\text{nm}$ ，更优选地，铈锡共掺杂氟磷酸盐发光薄膜的厚度为 130nm 。

[0038] 上述铈锡共掺杂氟磷酸盐发光薄膜的制备方法，包括以下步骤：

[0039] 步骤 S21、根据 $\text{Me}_{5-x-y}(\text{PO}_4)_3\text{F} : x\text{Ce}^{3+}, y\text{Sn}^{4+}$ 各元素的化学计量比称取 MeO ， MeF_2 ， P_2O_5 ， CeO_2 和 SnO_2 粉体并混合均匀得到混合粉末，将混合粉末在 $900^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ 下烧结 0.5 小时 ~ 3 小时制成靶材，其中， x 为 $0.01 \sim 0.05$ ， y 为 $0.01 \sim 0.06$ ， Me 为镁离子，钙离子，锶离子或钡离子；

[0040] 该步骤中，优选的， x 为 0.03 ， y 为 0.04 ，在 1250°C 下烧结 1.5 小时成直径为 50mm ，厚度为 2mm 的陶瓷靶材。

[0041] 步骤 S22、将所述靶材以及衬底装入磁控溅射镀膜设备的真空腔体，并将真空腔体的真空度设置为 $1.0 \times 10^{-5}\text{Pa} \sim 1.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$ ；

[0042] 该步骤中，优选的，真空度为 $5 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 。

[0043] 该步骤中，优选的，所述衬底为玻璃或蓝宝石。

[0044] 步骤 S23、调整磁控溅射镀膜工艺参数为：基靶间距为 $45\text{mm} \sim 95\text{mm}$ ，磁控溅射工作压力 $0.2\text{Pa} \sim 4\text{Pa}$ ，工作气体的流量为 $10\text{sccm} \sim 35\text{sccm}$ ，衬底温度为 $250^\circ\text{C} \sim 750^\circ\text{C}$ ，接着

进行制膜,得到化学式为 $\text{Me}_{5-x-y}(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{xCe}^{3+}, \text{ySn}^{4+}$ 的铈锡共掺杂氟磷酸盐发光薄膜,将所述铈锡共掺杂氟磷酸盐发光薄膜置于真空度为 0.01Pa 的真空炉中退火 1~3h,退火温度为 500℃~800℃,其中, x 为 0.01~0.05, y 为 0.01~0.06, Me 为镁离子,钙离子,锶离子或钡离子。

[0045] 该步骤中,优选的基靶间距为 60mm,磁控溅射工作压强 2Pa,工作气体为氩气,工作气体的流量为 25sccm,衬底温度为 600℃。

[0046] 该步骤中,优选的所述铈锡共掺杂氟磷酸盐发光薄膜在 600℃退火 2h。

[0047] 优选的,铈锡共掺杂氟磷酸盐发光薄膜的厚度为 60nm~350nm,更优选地,铈锡共掺杂氟磷酸盐发光薄膜的厚度为 130nm。

[0048] 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。

[0049] 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 的材料为铈锡共掺杂氟磷酸盐发光材料,该铈锡共掺杂氟磷酸盐发光材料的化学式为 $\text{Me}_{5-x-y}(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{xCe}^{3+}, \text{ySn}^{4+}$ 的铈锡共掺杂氟磷酸盐发光薄膜,其中, x 为 0.01~0.05, y 为 0.01~0.06, Me 为镁离子,钙离子,锶离子或钡离子。阴极 4 的材质为银(Ag)。

[0050] 优选的,发光层 3 的厚度为 60nm~350nm,更优选地,发光层 3 的厚度为 130nm。

[0051] 上述薄膜电致发光器件的制备方法,包括以下步骤:

[0052] 步骤 S31、提供具有阳极 2 的衬底 1。

[0053] 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。

[0054] 步骤 S32、在阳极 2 上制备发光层 3,发光层 3 的材料为铈锡共掺杂氟磷酸盐发光材料,该铈锡共掺杂氟磷酸盐发光材料的化学式为 $\text{Me}_{5-x-y}(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{xCe}^{3+}, \text{ySn}^{4+}$,其中, x 为 0.01~0.05, y 为 0.01~0.06, Me 为镁离子,钙离子,锶离子或钡离子。

[0055] 本实施方式中,发光层 3 由以下步骤制得:

[0056] 首先,根据 $\text{Me}_{5-x-y}(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{xCe}^{3+}, \text{ySn}^{4+}$ 各元素的化学计量比称取 MeO, MeF_2 , P_2O_5 , CeO_2 和 SnO_2 粉体并混合均匀得到混合粉末,将混合粉末在 900℃~1300℃下烧结 0.5 小时~3 小时制成靶材,其中, x 为 0.01~0.05, y 为 0.01~0.06, Me 为镁离子,钙离子,锶离子或钡离子;

[0057] 该步骤中,优选的, x 为 0.03, y 为 0.04,在 1250℃下烧结 1.5 小时成直径为 50mm,厚度为 2mm 的陶瓷靶材。

[0058] 其次,将所述靶材以及衬底装入磁控溅射镀膜设备的真空腔体,并将真空腔体的真空度设置为 $1.0 \times 10^{-5}\text{Pa} \sim 1.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$;

[0059] 该步骤中,优选的,真空度为 $5 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 。

[0060] 然后,调整磁控溅射镀膜工艺参数为:基靶间距为 45mm~95mm,磁控溅射工作压强 0.2Pa~4Pa,工作气体的流量为 10sccm~35sccm,具有阳极的衬底温度为 250℃~750℃,接着进行制膜,得到化学式为 $\text{Me}_{5-x-y}(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{xCe}^{3+}, \text{ySn}^{4+}$ 的铈锡共掺杂氟磷酸盐发光薄膜,将所述铈锡共掺杂氟磷酸盐发光薄膜置于真空度为 0.01Pa 的真空炉中退火 1~3h,退火温度为 500℃~800℃,其中, x 为 0.01~0.05, y 为 0.01~0.06, Me 为镁离子,钙

离子, 铟离子或钡离子。

[0061] 该步骤中, 优选的基靶间距为 60mm, 磁控溅射工作压强 2Pa, 工作气体为氩气, 工作气体的流量为 25sccm, 衬底温度为 600℃。

[0062] 该步骤中, 优选的所述铈锡共掺杂氟磷酸盐发光薄膜在 600℃退火 2h。

[0063] 本实施方式中, 阴极 4 的材料为银 (Ag), 制备方法为蒸镀。

[0064] 本发明铈锡共掺杂氟磷酸盐发光材料, 采用氟磷酸盐作为基质, 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。铈锡共掺杂氟磷酸盐发光材料的激活元素为 Ce^{3+} 和 Sn^{4+} , 其中 Ce 是稀土元素中含量最高也是最便宜的, 相对于其他稀土离子, 它的能级结构最简单, 在基态 $4f^1$ 和激发态 $5d^1$ 之间没有中间能级, 因此产生无辐射弛豫几率低, 在不同的基质中有较宽的辐射发光波长范围; 而 Sn 作为一种重要的金属离子掺杂剂, 属于双离化施主提供施主离子, 可以获得较高的电子载流子浓度, 使被掺杂基质可以获得更高的电导率和良好的场发射性能。同时, Sn 掺杂还能改变基质的禁带宽度和光学吸收性能, 使其更容易激发辐射发光。

[0065] 下面为具体实施例。

[0066] 实施例 1

[0067] 选用纯度为 99.99% 的粉体, 将 MgO , MgF_2 , P_2O_5 , CeO_2 和 SnO_2 粉体按照摩尔比为 4.93 : 1.5 : 0.03 : 0.04 混合均匀得到混合粉末, 将混合粉末在 1250℃下烧结 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 $5.0 \times 10^{-4} \text{Pa}$, 氩气的工作气体流量为 25sccm, 压强调节为 2.0Pa, 衬底温度为 500℃, 最后在 0.01Pa 真空炉中退火 2h, 退火温度为 600℃。得到化学式为 $\text{Mg}_{4.93}(\text{PO}_4)_3\text{F} : 0.03\text{Ce}^{3+}, 0.04\text{Sn}^{4+}$ 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。

[0068] 本实施例中得到的铈锡共掺杂氟磷酸盐发光薄膜的化学通式为 $\text{Mg}_{4.93}(\text{PO}_4)_3\text{F} : 0.03\text{Ce}^{3+}, 0.04\text{Sn}^{4+}$, 其中 $\text{Mg}_{4.93}(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 是基质, Ce^{3+} 和 Sn^{4+} 是激活元素。

[0069] 请参阅图 2, 图 2 所示为得到的铈锡共掺杂氟磷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 450nm 和 480nm 波长区都有很强的发光峰, 能够应用于薄膜电致发光显示器中。

[0070] 请参阅图 3, 图 3 为实施例 1 制备的铈锡共掺杂铝酸盐发光薄膜的 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氟磷酸盐的特征峰, 没有出现掺杂元素及杂质相关的峰, 说明铈锡掺杂离子进入了氟磷酸盐的晶格, 样品具有良好的结晶性质。

[0071] 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 5.5V 开始发光, 曲线 2 是电压与亮度关系曲线, 最大亮度为 185cd/m^2 , 表明器件具有良好的发光特性。

[0072] 实施例 2

[0073] 选用纯度为 99.99% 的粉体, 将 MgO , MgF_2 , P_2O_5 , CeO_2 和 SnO_2 粉体按照摩尔数为 4.98 : 1.5 : 0.01 : 0.01 混合均匀得到混合粉末, 将混合粉末在 900℃下烧结 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, 氙气的工作气体流量为 10sccm, 压强调节为 0.2Pa, 衬底温度为 250℃, 最后在 0.01Pa 真空炉中退火 1h, 退火温度为 500℃。得到化学式为 $\text{Mg}_{4.98}(\text{PO}_4)_3\text{F} : 0.01\text{Ce}^{3+}, 0.01\text{Sn}^{4+}$ 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。

[0074] 实施例 3

[0075] 选用纯度为 99.99% 的粉体, 将 MgO , MgF_2 , P_2O_5 , CeO_2 和 SnO_2 粉体按照摩尔数为 4.89 : 1.5 : 0.05 : 0.06 混合均匀得到混合粉末, 将混合粉末在 1300℃ 下烧结 3h 形成直径为 50mm, 厚度为 2mm 的陶瓷靶材, 并将靶材装入真空腔体内。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, 氙气的工作气体流量为 35sccm, 压强调节为 4.0Pa, 衬底温度为 750℃, 最后在 0.01Pa 真空炉中退火 3h, 退火温度为 800℃。得到化学式为 $\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} : 0.05\text{Ce}^{3+}, 0.06\text{Sn}^{4+}$ 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。

[0076] 实施例 4

[0077] 选用纯度为 99.99% 的粉体, 将 CaO , CaF_2 , P_2O_5 , CeO_2 和 SnO_2 粉体按照摩尔数为 4.93 : 1.5 : 0.03 : 0.04 混合均匀得到混合粉末, 将混合粉末在 1250℃ 下烧结 2h 形成直径为 50mm, 厚度为 2mm 的陶瓷靶材, 并将靶材装入真空腔体内。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, 氙气的工作气体流量为 25sccm, 压强调节为 2.0Pa, 衬底温度为 500℃, 最后在 0.01Pa 真空炉中退火 2h, 退火温度为 600℃。得到化学式为 $\text{Ca}_{4.93}(\text{PO}_4)_3\text{F} : 0.03\text{Ce}^{3+}, 0.04\text{Sn}^{4+}$ 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。

[0078] 实施例 5

[0079] 选用纯度为 99.99% 的粉体, 将 CaO , CaF_2 , P_2O_5 , CeO_2 和 SnO_2 粉体按照摩尔数为 4.98 : 1.5 : 0.01 : 0.01 混合均匀得到混合粉末, 混合粉末在 900℃ 下烧结 1h, 形成直径为 50mm, 厚度为 2mm 的陶瓷靶材, 并将靶材装入真空腔体内。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, 氙气的工作气体流量为 10sccm, 压强调节为 0.2Pa, 衬底温度为 250℃, 最后在 0.01Pa 真空炉中退火 1h, 退火温度为 500℃。得到化学式为 $\text{Ca}_{4.98}(\text{PO}_4)_3\text{F} : 0.01\text{Ce}^{3+}, 0.01\text{Sn}^{4+}$ 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。

[0080] 实施例 6

[0081] 选用纯度为 99.99% 的粉体, 将 CaO , CaF_2 , P_2O_5 , CeO_2 和 SnO_2 粉体按照摩尔数为 4.89 : 1.5 : 0.05 : 0.06 混合均匀得到混合粉末, 将混合粉末在 1300℃ 下烧结 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, 氙气的

工作气体流量为 35sccm, 压强调节为 4.0Pa, 衬底温度为 750℃, 最后在 0.01Pa 真空炉中退火 3h, 退火温度为 800℃。得到化学式为 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:0.05\text{Ce}^{3+}, 0.06\text{Sn}^{4+}$ 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。

[0082] 实施例 7

[0083] 选用纯度为 99.99% 的粉体, 将 SrO , SrF_2 , P_2O_5 , CeO_2 和 SnO_2 粉体按照摩尔数为 4.93:1.5:0.03:0.04 混合均匀得到混合粉末, 将混合粉末在 1250℃ 下烧结 3h, 形成直径为 50mm, 厚度为 2mm 的陶瓷靶材, 并将靶材装入真空腔体内。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 $5.0 \times 10^{-4}\text{Pa}$, 氩气的工作气体流量为 25sccm, 压强调节为 2.0Pa, 衬底温度为 500℃, 最后在 0.01Pa 真空炉中退火 2h, 退火温度为 600℃。得到化学式为 $\text{Sr}_{4.93}(\text{PO}_4)_3\text{F}:0.03\text{Ce}^{3+}, 0.04\text{Sn}^{4+}$ 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。

[0084] 实施例 8

[0085] 选用纯度为 99.99% 的粉体, 将 SrO , SrF_2 , P_2O_5 , CeO_2 和 SnO_2 粉体按照摩尔数为 4.98:1.5:0.01:0.01 混合均匀得到混合粉末, 将混合粉末在 900℃ 下烧结 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℃, 最后在 0.01Pa 真空炉中退火 1h, 退火温度为 500℃。得到化学式为 $\text{Sr}_{4.98}(\text{PO}_4)_3\text{F}:0.01\text{Ce}^{3+}, 0.01\text{Sn}^{4+}$ 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。

[0086] 实施例 9

[0087] 选用纯度为 99.99% 的粉体, 将 SrO , SrF_2 , P_2O_5 , CeO_2 和 SnO_2 粉体按照摩尔数为 4.89:1.5:0.05:0.06 混合均匀得到混合粉末, 将混合粉末在 1300℃ 下烧结 2h, 形成直径为 50mm, 厚度为 2mm 的陶瓷靶材, 并将靶材装入真空腔体内。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℃, 最后在 0.01Pa 真空炉中退火 3h, 退火温度为 800℃。得到化学式为 $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:0.05\text{Ce}^{3+}, 0.06\text{Sn}^{4+}$ 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。

[0088] 实施例 10

[0089] 选用纯度为 99.99% 的粉体, 将 BaO , BaF_2 , P_2O_5 , CeO_2 和 SnO_2 粉体按照摩尔数为 4.93:1.5:0.03:0.04 混合均匀得到混合粉末, 将混合粉末在 1250℃ 下烧结 1h, 形成直径为 50mm, 厚度为 2mm 的陶瓷靶材, 并将靶材装入真空腔体内。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℃, 最后在 0.01Pa 真空炉中退火 2h, 退火温度为 600℃。得到化学式为 $\text{Ba}_{4.93}(\text{PO}_4)_3\text{F}:0.03\text{Ce}^{3+}, 0.04\text{Sn}^{4+}$ 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。

[0090] 实施例 11

[0091] 选用纯度为 99.99% 的粉体, 将 BaO , BaF_2 , P_2O_5 , CeO_2 和 SnO_2 粉体按照摩尔数为 4.98 : 1.5 : 0.01 : 0.01 混合均匀得到混合粉末, 将混合粉末在 900°C 下烧结 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 $1.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$, 氩气的工作气体流量为 10sccm, 压强调节为 0.2Pa, 衬底温度为 250°C , 最后在 0.01Pa 真空炉中退火 1h, 退火温度为 500°C 。得到化学式为 $\text{Ba}_{4.98}(\text{PO}_4)_3\text{F} : 0.01\text{Ce}^{3+}, 0.01\text{Sn}^{4+}$ 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] 实施例 12

[0093] 选用纯度为 99.99% 的粉体, 将 BaO , BaF_2 , P_2O_5 , CeO_2 和 SnO_2 粉体按照摩尔数为 4.89 : 1.5 : 0.05 : 0.06 混合均匀得到混合粉末, 将混合粉末在 1300°C 下烧结 2h, 形成直径为 50mm, 厚度为 2mm 的陶瓷靶材, 并将靶材装入真空腔体内。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°C , 最后在 0.01Pa 真空炉中退火 1h, 退火温度为 500°C 。得到化学式为 $\text{Ba}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} : 0.05\text{Ce}^{3+}, 0.06\text{Sn}^{4+}$ 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。

[0094] 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。

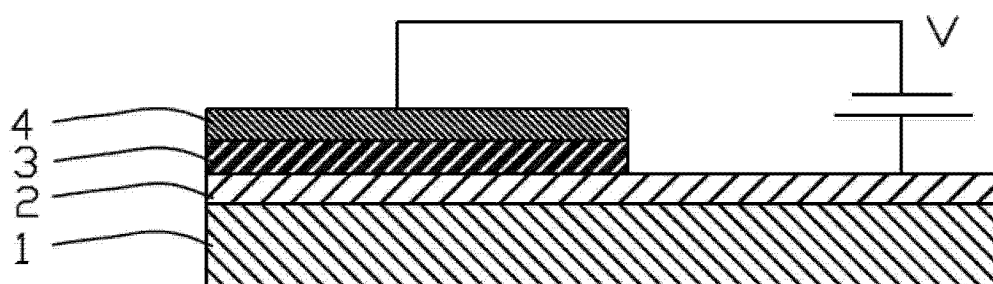


图 1

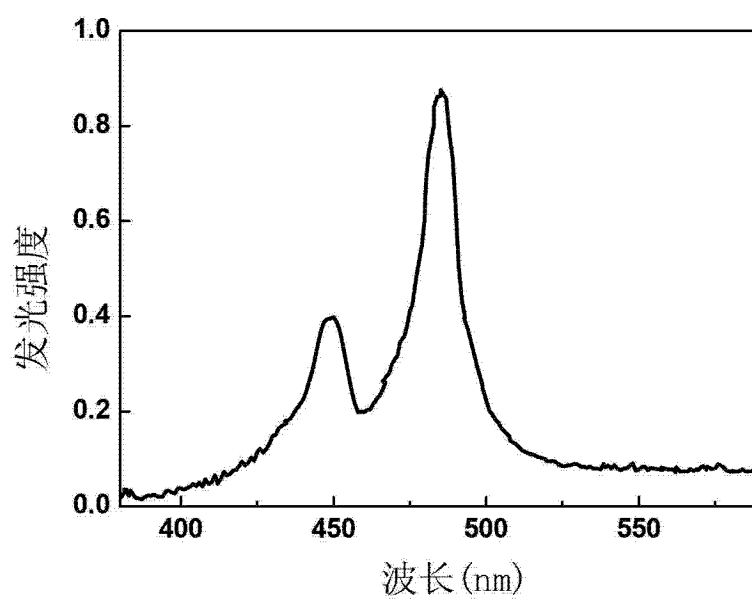


图 2

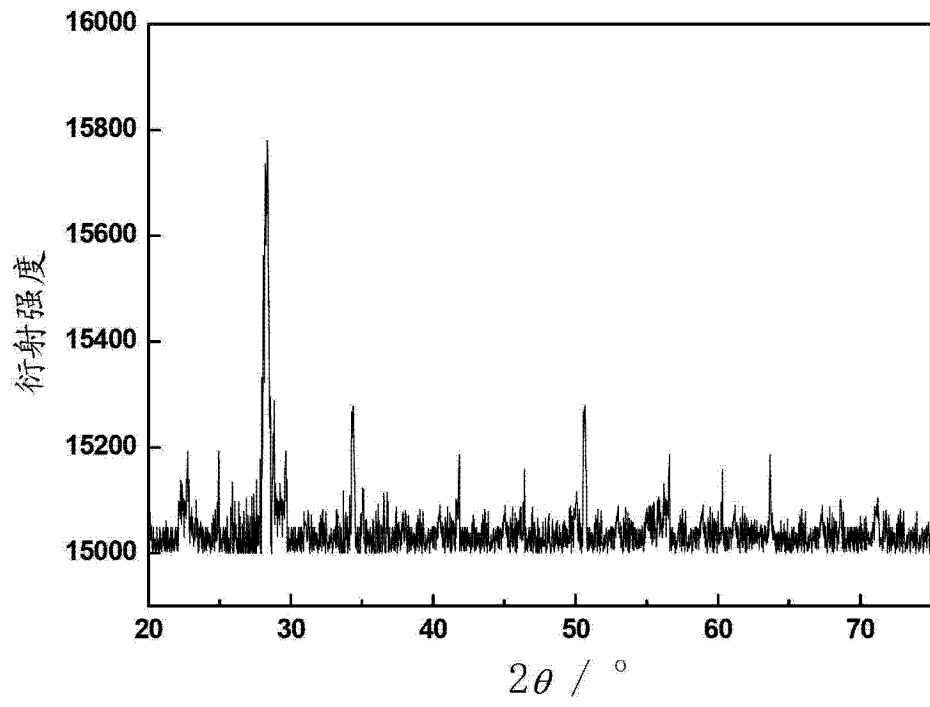


图 3

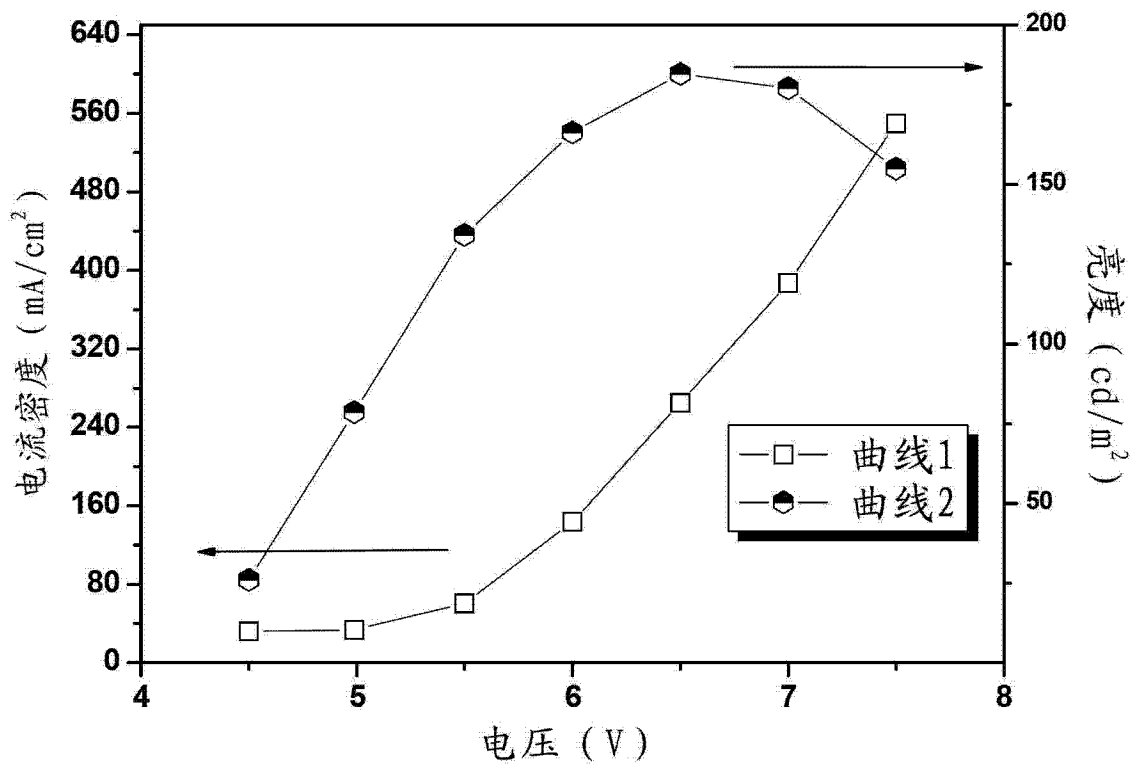


图 4

专利名称(译)	铈锡共掺杂氟磷酸盐发光材料、制备方法及其应用		
公开(公告)号	CN104342141A	公开(公告)日	2015-02-11
申请号	CN201310348020.3	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	C09K11/72 C09K11/73 H01L33/50		
代理人(译)	熊永强		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种铈锡共掺杂氟磷酸盐发光材料，其化学式为 $\text{Me}_{5-x-y}(\text{PO}_4)_3\text{F} : x\text{Ce}^{3+}, y\text{Sn}^{4+}$ ，其中， x 为0.01~0.05， y 为0.01~0.06，Me为镁离子，钙离子，锶离子或钡离子。该铈锡共掺杂氟磷酸盐发光材料制成的发光薄膜的电致发光光谱（EL）中，在450nm和480nm波长区都有很强的发光峰，能够应用于薄膜电致发光器件中。本发明还提供该铈锡共掺杂氟磷酸盐发光材料的制备方法及其应用。

