



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106701081 A

(43)申请公布日 2017.05.24

(21)申请号 201610415254.9

(22)申请日 2016.06.13

(71)申请人 郑甘裕

地址 518000 广东省深圳市南山区桃园东路巷头新村24-2

(72)发明人 郑甘裕

(74)专利代理机构 深圳青年人专利商标代理有限公司 44350

代理人 傅俏梅

(51) Int. Cl.

C09K 11/84(2006.01)

H01L 51/52(2006.01)

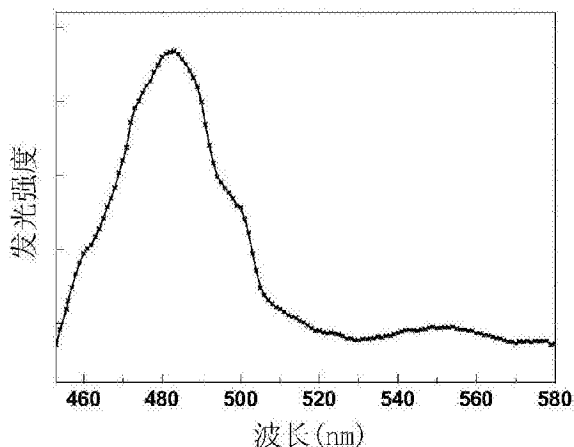
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种镨掺杂锗酸硫钇上转换发光材料、制备方法及其应用

(57)摘要

一种镨掺杂锗酸硫钇上转换发光材料,其化学式为 $M_2Y_8(GeO_4)_6S_2 \cdot xPr^{3+}$ ,其中,M为镁元素,钙元素,锶元素,钡元素中的至少一种,x为0.01~0.06。该镨掺杂锗酸硫钇上转换发光材料的光致发光光谱中,镨掺杂锗酸硫钇上转换发光材料的激发波长为578nm,在483nm波长区由 $Pr^{3+}$ 离子 $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ 的跃迁辐射形成发光峰,可以作为蓝光发光材料。本发明还提供该镨掺杂锗酸硫钇上转换发光材料的制备方法和使用该镨掺杂锗酸硫钇上转换发光材料的有机发光二极管。



1. 一种镨掺杂锗酸硫钇上转换发光材料,其特征在于:其化学通式为 $M_2Y_8(GeO_4)_6S_2:xPr^{3+}$ ,其中,M为镁元素,钙元素,锶元素,钡元素中的至少一种,x为0.01~0.06。

2. 根据权利要求1所述的镨掺杂锗酸硫钇上转换发光材料,其特征在于,所述x为0.03。

3. 一种镨掺杂锗酸硫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、根据 $M_2Y_8(GeO_4)_6S_2:xPr^{3+}$ 各元素的化学计量比称取MS, $Y_2O_3$ , $GeO_2$ 和 $Pr_2O_3$ 粉体,其摩尔比为2:4:6:(0.005~0.06),其中,M为镁元素,钙元素,锶元素,钡元素中的至少一种,x为0.01~0.06;

步骤二、将所述步骤一中称取的粉体混合均匀得到前驱体;

步骤三、将所述前驱体在 $800^{\circ}C\sim 1100^{\circ}C$ 下灼烧0.5小时~5小时,

步骤四、将所述步骤三中处理后的前驱体冷却到 $100^{\circ}C\sim 300^{\circ}C$ ,再保温0.5小时~3小时,冷却到室温,得到化学通式为 $M_2Y_8(GeO_4)_6S_2:xPr^{3+}$ 的镨掺杂锗酸硫钇上转换发光材料。

4. 根据权利要求3所述的镨掺杂锗酸硫钇上转换发光材料的制备方法,其特征在于,所述MS, $Y_2O_3$ , $GeO_2$ 和 $Pr_2O_3$ 粉体,其摩尔比为2:4:6:(0.005~0.06)。

5. 根据权利要求3所述的镨掺杂锗酸硫钇上转换发光材料的制备方法,其特征在于,所述x为0.03。

6. 根据权利要求3所述的镨掺杂锗酸硫钇上转换发光材料的制备方法,其特征在于,步骤二中所述混合是将所述粉体在刚玉钵中研磨20分钟~60分钟。

7. 根据权利要求3所述的镨掺杂锗酸硫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 $950^{\circ}C$ 下灼烧3小时。

8. 根据权利要求3所述的镨掺杂锗酸硫钇上转换发光材料的制备方法,其特征在于,步骤四中的冷却温度为 $200^{\circ}C$ ,保温时间为2小时。

9. 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,所述透明封装层中分散有镨掺杂锗酸硫钇上转换发光材料,所述镨掺杂锗酸硫钇上转换发光材料的化学式为 $M_2Y_8(GeO_4)_6S_2:xPr^{3+}$ ,其中,M为镁元素,钙元素,锶元素,钡元素中的至少一种,x为0.01~0.06。

10. 根据权利要求9所述的有机发光二极管,其特征在于,所述x为0.03。

## 一种镨掺杂锗酸硫钇上转换发光材料、制备方法及其应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种镨掺杂锗酸硫钇上转换发光材料、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镨掺杂锗酸硫钇上转换发光材料,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镨掺杂锗酸硫钇上转换发光材料、制备方法及其使用该镨掺杂锗酸硫钇上转换发光材料的有机发光二极管。

[0005] 一种镨掺杂锗酸硫钇上转换发光材料,其化学式为 $M_2Y_8(GeO_4)_6S_2:xPr^{3+}$ ,其中,M为镁元素,钙元素,锶元素,钡元素中的至少一种,x为0.01~0.06。

[0006] 在其中一个实施例中,所述x为0.03。

[0007] 一种镨掺杂锗酸硫钇上转换发光材料的制备方法,包括以下步骤

[0008] 步骤一、根据 $M_2Y_8(GeO_4)_6S_2:xPr^{3+}$ 各元素的化学计量比称取MS, $Y_2O_3$ , $GeO_2$ 和 $Pr_2O_3$ 粉体,其摩尔比为2:4:6:(0.005~0.06),其中,M为镁元素,钙元素,锶元素,钡元素中的至少一种;

[0009] 步骤二、将所述步骤一中称取的粉体混合均匀得到前驱体;

[0010] 步骤三、将所述步骤二中的前驱体在 $800^{\circ}C \sim 1100^{\circ}C$ 下灼烧0.5小时~5小时,

[0011] 步骤四、将所述步骤三中处理后的前驱体冷却到 $100^{\circ}C \sim 300^{\circ}C$ ,再保温0.5小时~3小时,冷却到室温,得到化学通式为 $M_2Y_8(GeO_4)_6S_2:xPr^{3+}$ 的镨掺杂锗酸硫钇上转换发光材料。

[0012] 在其中一个实施例中,所述MS, $Y_2O_3$ , $GeO_2$ 和 $Pr_2O_3$ 粉体,其摩尔比为2:4:6:(0.005~0.06)。

[0013] 在其中一个实施例中,所述x为0.03。

[0014] 在其中一个实施例中,步骤二中所述混合是将所述粉体在刚玉钵中研磨20分钟~60分钟。

[0015] 在其中一个实施例中,步骤三中将所述前驱体在 $950^{\circ}C$ 下灼烧3小时。

[0016] 在其中一个实施例中,步骤四中的冷却温度为 $200^{\circ}C$ ,保温时间为2小时。

[0017] 一种有机发光二极管,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,所述透明封装层中分散有镨掺杂锗酸硫钇上转换发光材料,所述镨掺杂锗

酸硫钇上转换发光材料的化学式为 $M_2Y_8(GeO_4)_6S_2:xPr^{3+}$ ,其中,M为镁元素,钙元素,锶元素,钡元素中的至少一种,x为0.01~0.06。

[0018] 在其中一个实施例中x为0.03。

[0019] 上述镨掺杂锆酸硫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;制备的镨掺杂锆酸硫钇上转换发光材料的光致发光光谱中,镨掺杂锆酸硫钇上转换发光材料的激发波长为578nm,在483nm波长区由 $Pr^{3+}$ 离子 $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ 的跃迁辐射形成发光峰,可以作为蓝光发光材料。

### 附图说明

[0020] 图1为一实施方式的有机发光二极管的结构示意图。

[0021] 图2为实施例1制备的镨掺杂锆酸硫钇上转换发光材料的光致发光光谱图。

### 具体实施方式

[0022] 下面结合附图和具体实施例对镨掺杂锆酸硫钇上转换发光材料及其制备方法进一步阐明。

[0023] 一实施方式的镨掺杂锆酸硫钇上转换发光材料,其化学式为 $M_2Y_8(GeO_4)_6S_2:xPr^{3+}$ ,其中,M为镁元素,钙元素,锶元素,钡元素中的至少一种,x为0.01~0.06。

[0024] 优选的,x为0.03。

[0025] 该镨掺杂锆酸硫钇上转换发光材料的光致发光光谱中,镨掺杂锆酸硫钇上转换发光材料的激发波长为578nm,当材料受到长波长(如578nm)的辐射的时候, $Pr^{3+}$ 离子就处于 $^3P_0$ 激发态,然后向 $^3H_4$ 跃迁,就发出483nm的蓝光,可以作为蓝光发光材料。

[0026] 上述镨掺杂锆酸硫钇上转换发光材料的制备方法,包括以下步骤:

[0027] 步骤S11、根据 $M_2Y_8(GeO_4)_6S_2:xPr^{3+}$ 各元素的化学计量比称取MS, $Y_2O_3$ , $GeO_2$ 和 $Pr_2O_3$ 粉体,其摩尔比为2:4:6:(0.005~0.06),其中,M为镁元素,钙元素,锶元素,钡元素中的至少一种,

[0028] 该步骤中,所述MS, $Y_2O_3$ , $GeO_2$ 和 $Pr_2O_3$ 粉体,其摩尔比为2:4:6:(0.005~0.06)。

[0029] 该步骤中,优选的,x为0.03。

[0030] 步骤S13、将步骤S11中称取的粉体混合均匀得到前驱体。

[0031] 该步骤中,将粉体在刚玉钵中研磨20分钟~60分钟得到混合均匀的前驱体,优选的研磨40分钟。

[0032] 步骤S15、将前驱体在800℃~1100℃下灼烧0.5小时~5小时,

[0033] 优选的,前驱体在950℃下灼烧3小时。

[0034] 步骤S17、将步骤S15中处理后的前驱体之后冷却到100℃~300℃,再保温0.5小时~3小时,冷却到室温,得到化学通式为 $M_2Y_8(GeO_4)_6S_2:xPr^{3+}$ 的镨掺杂锆酸硫钇上转换发光材料,其中,M为镁元素,钙元素,锶元素,钡元素中的至少一种,x为0.01~0.06。

[0035] 优选的,将步骤S15中处理后的前驱体冷却到200℃,再保温2小时。

[0036] 上述镨掺杂锆酸硫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;制备的镨掺杂锆酸硫钇上转换发光材料的光致发光光谱中,镨掺杂锆酸硫钇上转换发光材料的激发波长为578nm,在483nm波长区由 $Pr^{3+}$ 离子 $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ 的

跃迁辐射形成发光峰,可以作为蓝光发光材料。

[0037] 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中分散有镨掺杂锶酸硫酸上转换发光材料6,镨掺杂锶酸硫酸上转换发光材料的化学式为 $M_2Y_8(GeO_4)_6S_2:xPr^{3+}$ ,其中,M为镁元素,钙元素,锶元素,钡元素中的至少一种,x为0.01~0.06,该器件中的有机发光层3发出红绿光,部分红绿光激发透明封装层5中分散有镨掺杂锶酸硫酸上转换发光材料6发出蓝色光,最后红绿蓝三色就混成白光。

[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,将 $MgS, Y_2O_3, GeO$ 和 $Pr_2O_3$ 粉体各组分按摩尔比为2:4:6:0.04在刚玉研钵中研磨40分钟使其均匀混合,然后在马弗炉中950℃下灼烧3小时,然后冷却到200℃保温2小时,再随炉冷却到室温取出,得到块体材料,粉碎后可得到化学通式为 $Mg_2Y_8(GeO_4)_6S_2:0.08Pr^{3+}$ 上转换荧光粉。

[0041] 有机发光二极管制备的过程

[0042] 依次层叠的基板1使用钠钙玻璃、阴极2使用金属Ag层、有机发光层3使用 $Ir(piq)_2(acac)$ 中文名叫二(1-苯基-异喹啉)(乙酰丙酮)合铱(III)、透明阳极4使用氧化铟锡ITO,以及透明封装层5聚四氟乙烯。透明封装层5中分散有铕掺杂碲酸盐玻璃上转换发光材料6,铕掺杂氟硅玻璃上转换发光材料的化学式为 $Mg_2Y_8(GeO_4)_6S_2:0.08Pr^{3+}$ 。

[0043] 请参阅图2,图2所示为得到的镨掺杂锶酸硫酸上转换发光材料的光致发光光谱图。由图2可以看出,本实施例得到的镨掺杂锶酸硫酸上转换发光材料的激发波长为578nm,在483nm波长区由 $Pr^{3+}$ 离子 $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ 的跃迁辐射形成发光峰,该镨掺杂锶酸硫酸上转换发光材料可作为蓝光发光材料。

[0044] 实施例2

[0045] 选用纯度为99.99%的粉体,将 $MgS, Y_2O_3, GeO$ 和 $Pr_2O_3$ 粉体各组分按摩尔比为2:4:6:0.025,在刚玉研钵中研磨20分钟使其均匀混合,然后在马弗炉中800℃下灼烧3小时,然后冷却到250℃保温0.5小时,再随炉冷却到室温取出,得到块体材料,粉碎后可得到化学通式为 $Mg_2Y_8(GeO_4)_6S_2:0.05Pr^{3+}$ 的上转换荧光粉。

[0046] 实施例3

[0047] 选用纯度为99.99%的粉体,将 $MgS, Y_2O_3, GeO$ 和 $Pr_2O_3$ 粉体各组分按摩尔比为2:4:6:0.6,在刚玉研钵中研磨60分钟使其均匀混合,然后在马弗炉中1000℃下灼烧3小时,然后冷却到250℃保温2小时,再随炉冷却到室温取出,得到块体材料,粉碎后可得到化学通式为 $Mg_2Y_8(GeO_4)_6S_2:0.12Pr^{3+}$ 的上转换荧光粉。

[0048] 实施例4

[0049] 选用纯度为99.99%的粉体,将 $CaS, Y_2O_3, GeO$ 和 $Pr_2O_3$ 粉体各组分按摩尔比为2:4:6:0.04,在刚玉研钵中研磨30分钟使其均匀混合,然后在马弗炉中900℃下灼烧3小时,然后冷却到300℃保温0.5小时,再随炉冷却到室温取出,得到块体材料,粉碎后可得到化学通式为 $Ca_2Y_8(GeO_4)_6S_2:0.08Pr^{3+}$ 的上转换荧光粉。

[0050] 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,本发明专利的保护范围应以所附权利要求为准。

100

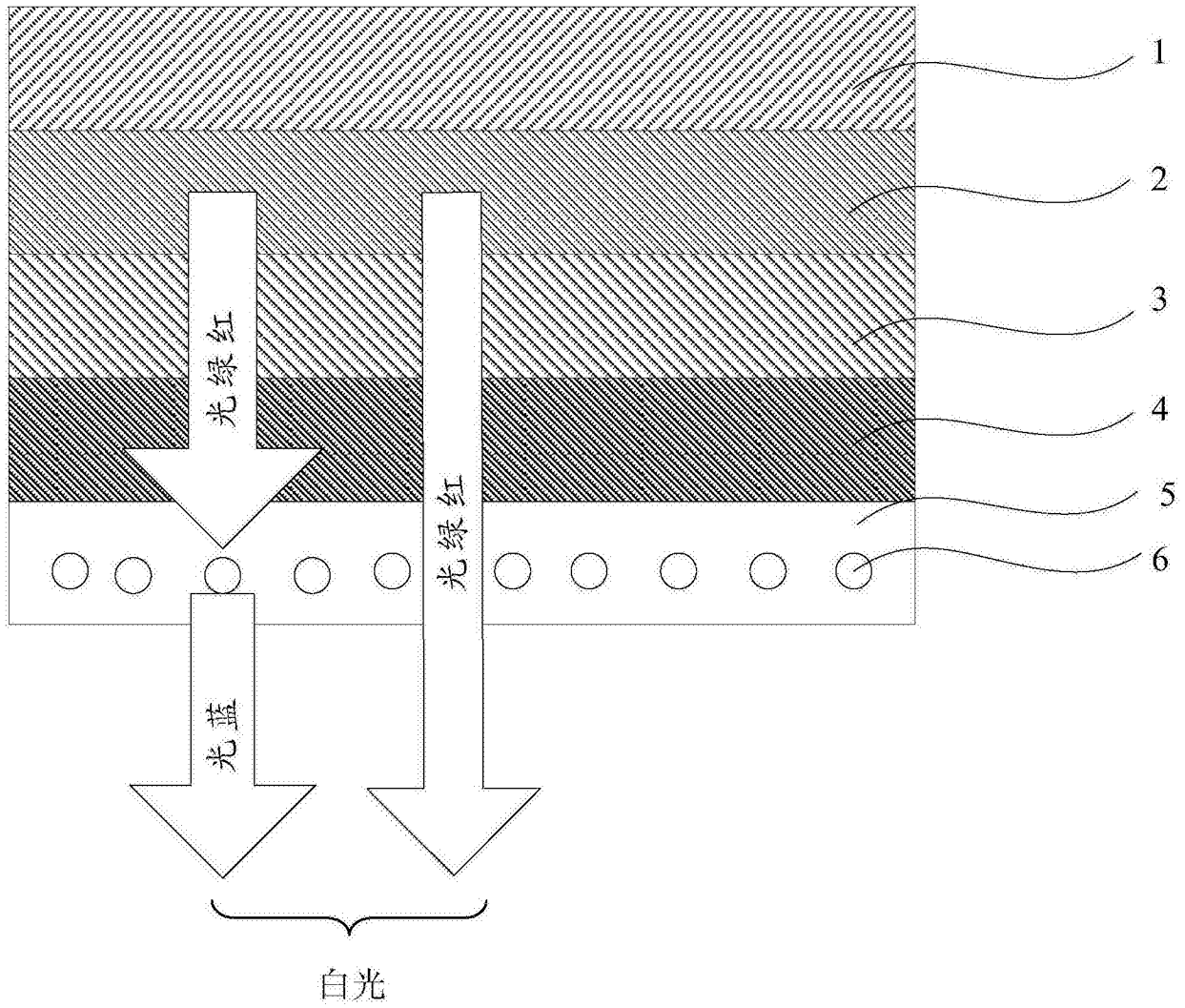


图1

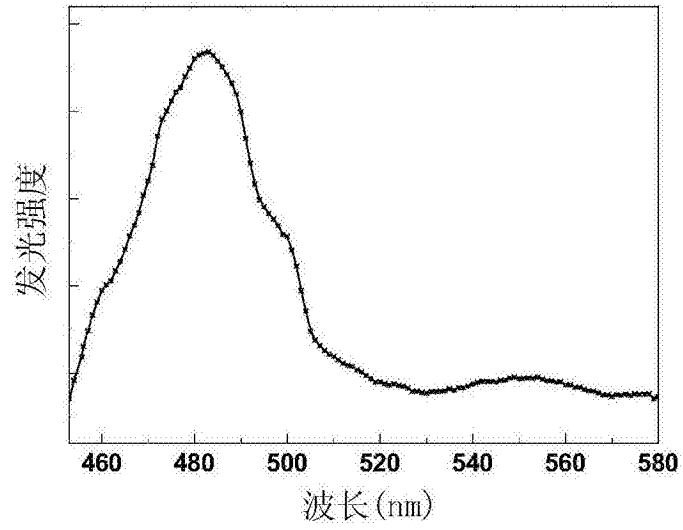


图2



专利名称(译)	一种镨掺杂锗酸硫钇上转换发光材料、制备方法及其应用		
公开(公告)号	<a href="#">CN106701081A</a>	公开(公告)日	2017-05-24
申请号	CN201610415254.9	申请日	2016-06-13
[标]申请(专利权)人(译)	郑甘裕		
申请(专利权)人(译)	郑甘裕		
当前申请(专利权)人(译)	郑甘裕		
[标]发明人	郑甘裕		
发明人	郑甘裕		
IPC分类号	C09K11/84 H01L51/52		
CPC分类号	C09K11/7775 H01L51/5237		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

一种镨掺杂锗酸硫钇上转换发光材料，其化学式为 $M_2Y_8(GeO_4)_6S_2 : xPr^{3+}$ ，其中，M为镁元素，钙元素，锶元素，钡元素中的至少一种，x为0.01~0.06。该镨掺杂锗酸硫钇上转换发光材料的光致发光光谱中，镨掺杂锗酸硫钇上转换发光材料的激发波长为578nm，在483nm波长区由 $Pr^{3+}$ 离子 $3P_0 \rightarrow 3H_4$ 的跃迁辐射形成发光峰，可以作为蓝光发光材料。本发明还提供该镨掺杂锗酸硫钇上转换发光材料的制备方法及使用该镨掺杂锗酸硫钇上转换发光材料的有机发光二极管。

