



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103421492 A

(43) 申请公布日 2013. 12. 04

(21) 申请号 201210151186. 1

(22) 申请日 2012. 05. 16

(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

(72) 发明人 周明杰 王平 陈吉星 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 11/64 (2006. 01)

H01L 33/50 (2010. 01)

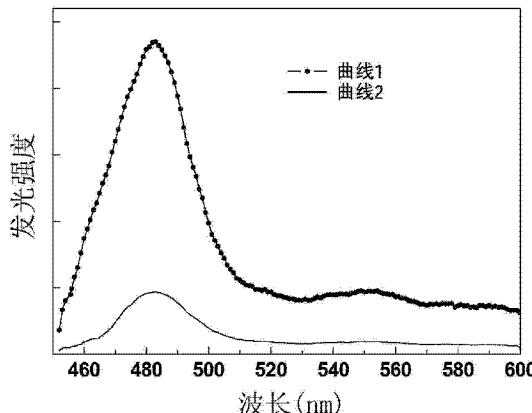
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

钕镱双掺杂氧化铝上转换发光材料、制备方法及有机发光二极管

(57) 摘要

一种钕镱双掺杂氧化铝上转换发光材料，具有如下化学通式  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{xNd}^{3+}, \text{yYb}^{3+}$ ，其中  $\text{x}$  为  $0.01 \sim 0.08$ ， $\text{y}$  为  $0 \sim 0.1$ 。该钕镱双掺杂氧化铝上转换发光材料的光致发光光谱中，钕镱双掺杂氧化铝上转换发光材料的激发波长为  $980\text{nm}$ ，在  $482\text{nm}$  波长区由  $\text{Nd}^{3+}$  离子  $^2\text{P}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  的跃迁辐射形成发光峰，可以作为蓝光发光材料。本发明还提供该钕镱双掺杂氧化铝上转换发光材料的制备方法及使用该钕镱双掺杂氧化铝上转换发光材料的有机发光二极管。



1. 一种钕镱双掺杂氧化铝上转换发光材料, 其特征在于: 具有如下化学通式  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{xNd}^{3+}, \text{yYb}^{3+}$ , 其中  $x$  为  $0.01 \sim 0.08$ ,  $y$  为  $0 \sim 0.1$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的钕镱双掺杂氧化铝上转换发光材料, 其特征在于, 所述  $x$  为  $0.05$ ,  $y$  为  $0.06$ 。

3. 一种钕镱双掺杂氧化铝上转换发光材料的制备方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

根据  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{xNd}^{3+}, \text{yYb}^{3+}$  各元素的化学计量比称取  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  和  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  粉体, 其中  $x$  为  $0.01 \sim 0.08$ ,  $y$  为  $0 \sim 0.1$ ;

将称取的粉体溶解于酸性溶剂, 之后同时加入分散剂和碱性溶剂得到含有沉淀物的混合物;

调节含有沉淀物的混合物 PH 值为  $7 \sim 9$ , 然后过滤, 并用无水乙醇和蒸馏水洗涤, 得到沉淀物; 及

将沉淀物在  $900^\circ\text{C} \sim 1400^\circ\text{C}$  下烘烧, 烘烧时间为 2 小时~5 小时, 得到化学通式为  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{xNd}^{3+}, \text{yYb}^{3+}$  的钕镱双掺杂氧化铝上转换发光材料。

4. 根据权利要求 3 所述的钕镱双掺杂氧化铝上转换发光材料的制备方法, 其特征在于, 所述  $x$  为  $0.05$ ,  $y$  为  $0.06$ 。

5. 根据权利要求 3 所述的钕镱双掺杂氧化铝上转换发光材料的制备方法, 其特征在于, 所述酸性溶剂为质量百分浓度为 30% 的盐酸或质量百分浓度为 30% 的硫酸。

6. 根据权利要求 3 所述的钕镱双掺杂氧化铝上转换发光材料的制备方法, 其特征在于, 所述分散剂为草酸、乙醇、三乙醇胺、水溶性淀粉或聚乙二醇。

7. 根据权利要求 3 所述的钕镱双掺杂氧化铝上转换发光材料的制备方法, 其特征在于, 所述碱性溶剂为氨水。

8. 根据权利要求 3 所述的钕镱双掺杂氧化铝上转换发光材料的制备方法, 其特征在于, 所述 PH 值为 5。

9. 根据权利要求 3 所述的钕镱双掺杂氧化铝上转换发光材料的制备方法, 其特征在于, 所述沉淀物转移到马弗炉中在  $1000^\circ\text{C}$  下烘烧, 烘烧时间为 3 小时。

10. 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, 所述透明封装层中掺杂有钕镱双掺杂氧化铝上转换发光材料, 所述钕镱双掺杂氧化铝上转换发光材料的化学通式为  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{xNd}^{3+}, \text{yYb}^{3+}$ , 其中  $x$  为  $0.01 \sim 0.08$ ,  $y$  为  $0 \sim 0.1$ 。

# 钕镱双掺杂氧化铝上转换发光材料、制备方法及有机发光二极管

## 技术领域

[0001] 本发明涉及一种钕镱双掺杂氧化铝上转换发光材料、制备方法及有机发光二极管。

## 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钕镱双掺杂氧化铝上转换发光材料，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钕镱双掺杂氧化铝上转换发光材料、制备方法及使用该钕镱双掺杂氧化铝上转换发光材料的有机发光二极管。

[0005] 一种钕镱双掺杂氧化铝上转换发光材料，具有如下化学式  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{xNd}^{3+}, \text{yYb}^{3+}$ ，其中  $x$  为  $0.01 \sim 0.08$ ,  $y$  为  $0 \sim 0.1$ 。

[0006] 在其中一个实施例中， $x$  为  $0.05$ ,  $y$  为  $0.06$ 。

[0007] 一种钕镱双掺杂氧化铝上转换发光材料的制备方法，包括以下步骤：

[0008] 根据  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{xNd}^{3+}, \text{yYb}^{3+}$  各元素的化学计量比称取  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  和  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  粉体，其中  $x$  为  $0.01 \sim 0.08$ ,  $y$  为  $0 \sim 0.1$ ；

[0009] 将称取的粉体溶解于酸性溶剂，之后同时加入分散剂和碱性溶剂得到含有沉淀物的混合物；

[0010] 调节含有沉淀物的混合物 PH 值为  $7 \sim 9$ ，然后过滤，并用无水乙醇和蒸馏水洗涤，得到沉淀物；及

[0011] 将沉淀物在  $900^\circ\text{C} \sim 1400^\circ\text{C}$  下烘烧，烘烧时间为 2 小时～5 小时，得到化学通式为  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{xNd}^{3+}, \text{yYb}^{3+}$  的钕镱双掺杂氧化铝上转换发光材料。

[0012] 在其中一个实施例中，所述  $x$  为  $0.05$ ,  $y$  为  $0.06$ 。

[0013] 在其中一个实施例中，所述酸性溶剂为质量百分浓度为 30% 的盐酸或质量百分浓度为 30% 的硫酸。

[0014] 在其中一个实施例中，所述分散剂为草酸、乙醇、三乙醇胺、水溶性淀粉或聚乙二醇。

[0015] 在其中一个实施例中，所述碱性溶剂为氨水。

[0016] 在其中一个实施例中，所述 PH 值为 5。

[0017] 在其中一个实施例中，所述沉淀物转移到马弗炉中在 1000℃下烘烧，烘烧时间为 3 小时。

[0018] 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、阳极及封装层，所述封装层中掺杂有钕镱双掺杂氧化铝上转换发光材料，该钕镱双掺杂氧化铝上转换发光材料的化学通式为  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{xNd}^{3+}, \text{yYb}^{3+}$ ，其中 x 为 0.01 ~ 0.08，y 为 0 ~ 0.1。

[0019] 上述钕镱双掺杂氧化铝上转换发光材料的水热方法条件温和、合成温度低较易控制，产物的粒度和形貌可控，制备的粉体结晶完好，分散性好，成本较低，同时反应过程中无三废产生，较为环保；制备的钕镱双掺杂氧化铝上转换发光材料的光致发光光谱中，钕镱双掺杂氧化铝上转换发光材料的激发波长为 980nm，在 482nm 波长区由  $\text{Nd}^{3+}$  离子  $^2\text{P}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  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 制备的钕镱双掺杂氧化铝上转换发光材料的光致发光谱图。

[0022] 图 3 为实施例 1 制备的钕镱双掺杂氧化铝上转换发光材料的 XRD 谱图。

[0023] 图 4 为实施例 1 制备的透明封装层中掺杂有镥镱钕镱双掺杂氧化铝上转换发光材料的有机发光二极管的光谱图。

## 具体实施方式

[0024] 下面结合附图和具体实施例对钕镱双掺杂氧化铝上转换发光材料及其制备方法进一步阐明。

[0025] 一实施方式的钕镱双掺杂氧化铝上转换发光材料，具有如下化学通式  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{xNd}^{3+}, \text{yYb}^{3+}$ ，其中 x 为 0.01 ~ 0.08，y 为 0 ~ 0.1。

[0026] 优选的，x 为 0.05，y 为 0.06。

[0027] 该钕镱双掺杂氧化铝上转换发光材料的光致发光光谱中，钕镱双掺杂氧化铝上转换发光材料的激发波长为 980nm，当材料受到长波长（如 980nm）的辐射的时候， $\text{Yb}^{3+}$  离子吸收辐射能量，向  $\text{Nd}^{3+}$  离子转移，把  $\text{Nd}^{3+}$  离子激发到  $^2\text{P}_{3/2}$  激发态，然后向  $^4\text{I}_{15/2}$  能态跃迁，发出 482nm 的蓝光，可以作为蓝光发光材料。

[0028] 上述钕镱双掺杂氧化铝上转换发光材料的制备方法，包括以下步骤：

[0029] 步骤 S11、根据  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{xNd}^{3+}, \text{yYb}^{3+}$  各元素的化学计量比称取  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$  和  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  粉体，其中 x 为 0.01 ~ 0.08，y 为 0 ~ 0.1。

[0030] 该步骤中，优选的，x 为 0.05，y 为 0.06。

[0031] 步骤 S13、将步骤 S11 中称取的粉体中加入酸性溶剂，之后同时加入分散剂和碱性溶剂得到含有沉淀物的混合物。

[0032] 该步骤中，优选的，所述酸性溶剂包括质量百分浓度为 30% 的盐酸或质量百分浓度为 30% 的硫酸；

[0033] 该步骤中，优选的，所述分散剂为草酸、乙醇、三乙醇胺、水溶性淀粉或聚乙二醇。

[0034] 该步骤中，优选的，所述碱性溶剂为氨水。

[0035] 该步骤中，分散剂是同氨水一起滴入，氨水的作用是中和酸性并产生氢氧化物和

氧化物的沉淀物，分散剂作用是防止生成的沉淀物发生团聚。

[0036] 步骤 S15、调节含有沉淀物的混合物 PH 值为 7 ~ 9，然后过滤，并用无水乙醇和蒸馏水洗涤，得到沉淀物。

[0037] 该步骤中，优选的，所述 PH 值为 5。

[0038] 步骤 S17、将沉淀物在 900℃ ~ 1300℃ 下烘烧，烘烧时间为 2 小时 ~ 5 小时，得到化学通式为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  和  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  的钕镱双掺杂氧化铝上转换发光材料。

[0039] 该步骤中，优选的，所述沉淀物转移到马弗炉中在 1000℃ 下烘烧，烘烧时间为 3 小时。

[0040] 上述钕镱双掺杂氧化铝上转换发光材料的水热方法条件温和、合成温度低较易控制，产物的粒度和形貌可控，制备的粉体结晶完好，分散性好，成本较低，同时反应过程中无三废产生，较为环保；制备的钕镱双掺杂氧化铝上转换发光材料的光致发光光谱中，钕镱双掺杂氧化铝上转换发光材料的激发波长为 980nm，在 482nm 波长区由  $\text{Nd}^{3+}$  离子  $^2\text{P}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  的跃迁辐射形成发光峰，可以作为蓝光发光材料。

[0041] 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 以及封装层 5。封装层 5 中分散有钕镱双掺杂氧化铝上转换发光材料 6，钕镱双掺杂氧化铝上转换发光材料的化学通式为  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{xNd}^{3+}, \text{yYb}^{3+}$ ，其中 x 为 0.01 ~ 0.08，y 为 0 ~ 0.1。

[0042] 有机发光二极管 100 的封装层 5 中分散有钕镱双掺杂氧化铝上转换发光材料 6，钕镱双掺杂氧化铝上转换发光材料的激发波长为 980nm，在 482nm 波长区由  $\text{Nd}^{3+}$  离子  $^2\text{P}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  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白光的有机发光二极管。

[0043] 下面为具体实施例。

[0044] 实施例 1

[0045] 选用  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  和  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  粉体按各组份摩尔数为 0.89mmol, 0.05mmol, 0.06mmol 混合。混合后溶于质量百分浓度为 30% 的盐酸溶剂中，滴加草酸作为分散剂同时加入氨水使混合溶液不再生成沉淀，继续滴加氨水，调节混合溶液的 PH 值为 8 左右，静置 2 小时使沉淀完全，采用滤斗过滤收集沉淀物，然后把沉淀物用无水乙醇和蒸馏水反复洗涤，最后将收集的沉淀物放置马弗炉中在 1000℃ 下烘烧 2 小时，得到化学通式为  $\text{Al}_2\text{O}_3:0.05\text{Nd}^{3+}, 0.06\text{Yb}^{3+}$  钕镱双掺杂氧化铝上转换发光材料。

[0046] 请参阅图 2，图 2 所示为本实施例得到的钕镱双掺杂氧化铝上转换发光材料化学通式为  $\text{Al}_2\text{O}_3:0.05\text{Nd}^{3+}, 0.06\text{Yb}^{3+}$  的光致发光光谱图。由图 2 可以看出，曲线 1 为本实施例得到的钕镱双掺杂氧化铝上转换发光材料的激发波长为 980nm，在 482nm 波长区由  $\text{Nd}^{3+}$  离子  $^2\text{P}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  的跃迁辐射形成发光峰，该钕镱双掺杂氧化铝上转换发光材料可作为蓝光发光材料，曲线 2 是与本发明实施例在同样制备条件下不掺杂共掺  $\text{Nd}^{3+}$  元素的对比  $\text{Al}_2\text{O}_3:0.05\text{Nd}^{3+}, 0.06\text{Yb}^{3+}$ 。对比附图可以看出，有  $\text{Nd}^{3+}$  共激活的样品的发光强度明显得到提高。

[0047] 请参阅图 3，图 3 中曲线为实施 1 制备的钕镱双掺杂氧化铝上转换发光材料的 XRD 曲线，测试对照标准 PDF 卡片。对照 PDF 卡片，可看出所有的衍射峰都是对应氧化铝的结晶相，而且没有掺杂元素及其它杂相出现，说明该制备方法得到的产品具有良好的结晶质量。

[0048] 图4为实施例1制备的透明封装层中掺杂有镥镱钕镱双掺杂氧化铝上转换发光材料的有机发光二极管的光谱图,曲线2为未掺杂有镥镱钕镱双掺杂氧化铝上转换发光材料的对比,图中可看出,荧光粉可以由长波的红色光,激发出短波的蓝色光,混成白光。

[0049] 实施例2

[0050] 选用 $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 粉体按各组份摩尔数为0.82mmol,0.08mmol,0.1mmol混合。混合后溶于质量百分浓度为30%的硫酸中,滴加乙醇作为分散剂同时加入氨水使混合溶液不再生成沉淀,继续滴加氨水,调节混合溶液的PH值为8左右,静置2小时使沉淀完全,采用滤斗过滤收集沉淀物,然后把沉淀物用无水乙醇和蒸馏水反复洗涤,最后将收集的沉淀物放置马弗炉中在900℃下烘烧2小时,得到化学通式为 $\text{Al}_2\text{O}_3:0.08\text{Nd}^{3+}, 0.1\text{Yb}^{3+}$ 钕镱双掺杂氧化铝上转换发光材料。

[0051] 实施例3

[0052] 选用 $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 粉体按各组份摩尔数为0.99mmol,0.01mmol混合。混合后溶于质量百分浓度为30%的盐酸溶剂中,滴加三乙醇胺作为分散剂同时加入氨水使混合溶液不再生成沉淀,继续滴加氨水,调节混合溶液的PH值为8左右,静置2小时使沉淀完全,采用滤斗过滤收集沉淀物,然后把沉淀物用无水乙醇和蒸馏水反复洗涤,最后将收集的沉淀物放置马弗炉中在1300℃下烘烧2小时,得到化学通式为 $\text{Al}_2\text{O}_3:0.01\text{Nd}^{3+}$ 钕镱双掺杂氧化铝上转换发光材料。

[0053] 实施例4

[0054] 选用 $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 粉体按各组份摩尔数为0.92mmol,0.03mmol,0.05mmol混合。混合后溶于质量百分浓度为30%的硫酸中,滴加乙醇作为分散剂同时加入氨水使混合溶液不再生成沉淀,继续滴加氨水,调节混合溶液的PH值为8左右,静置2小时使沉淀完全,采用滤斗过滤收集沉淀物,然后把沉淀物用无水乙醇和蒸馏水反复洗涤,最后将收集的沉淀物放置马弗炉中在1100℃下烘烧2.5小时,得到化学通式为 $\text{Al}_2\text{O}_3:0.03\text{Nd}^{3+}, 0.05\text{Yb}^{3+}$ 钕镱双掺杂氧化铝上转换发光材料。

[0055] 实施例5

[0056] 选用 $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 粉体按各组份摩尔数为0.92mmol,0.04mmol,0.04mmol混合。混合后溶于质量百分浓度为30%的硫酸中,滴加乙醇作为分散剂同时加入氨水使混合溶液不再生成沉淀,继续滴加氨水,调节混合溶液的PH值为8左右,静置2小时使沉淀完全,采用滤斗过滤收集沉淀物,然后把沉淀物用无水乙醇和蒸馏水反复洗涤,最后将收集的沉淀物放置马弗炉中在1000℃下烘烧3小时,得到化学通式为 $\text{Al}_2\text{O}_3:0.04\text{Nd}^{3+}, 0.04\text{Yb}^{3+}$ 钕镱双掺杂氧化铝上转换发光材料。

[0057] 实施例6

[0058] 选用 $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 粉体按各组份摩尔数为0.89mmol,0.05mmol,0.06mmol混合。混合后溶于质量百分浓度为30%的硫酸中,滴加乙醇作为分散剂同时加入氨水使混合溶液不再生成沉淀,继续滴加氨水,调节混合溶液的PH值为8左右,静置2小时使沉淀完全,采用滤斗过滤收集沉淀物,然后把沉淀物用无水乙醇和蒸馏水反复洗涤,最后将收集的沉淀物放置马弗炉中在950℃下烘烧4小时,得到化学通式为 $\text{Al}_2\text{O}_3:0.05\text{Nd}^{3+}, 0.06\text{Yb}^{3+}$ 钕镱双掺杂氧化铝上转换发光材料。

[0059] 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，本发明专利的保护范围应以所附权利要求为准。

100

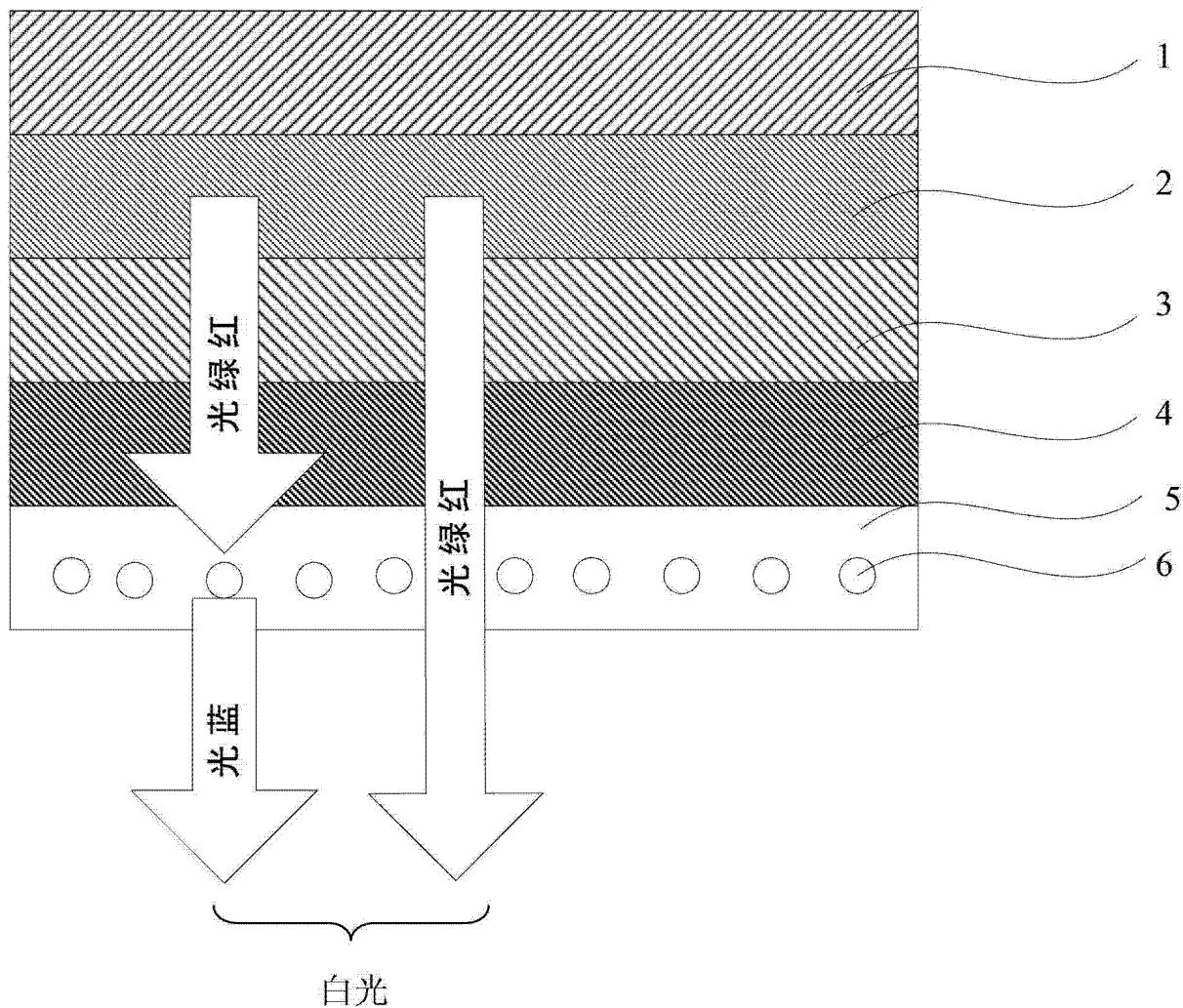


图 1

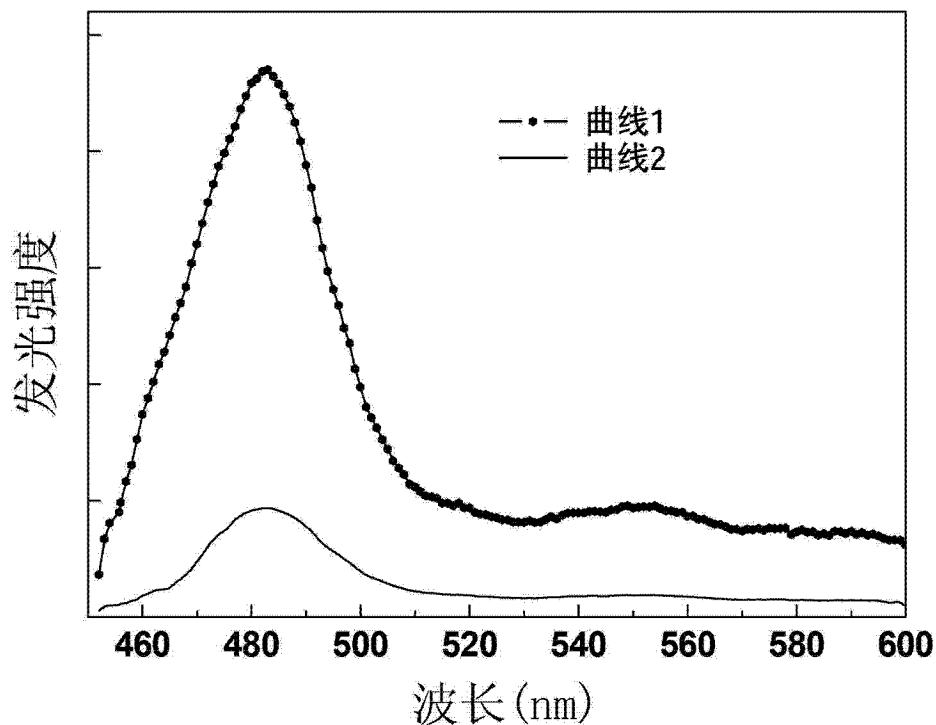


图 2

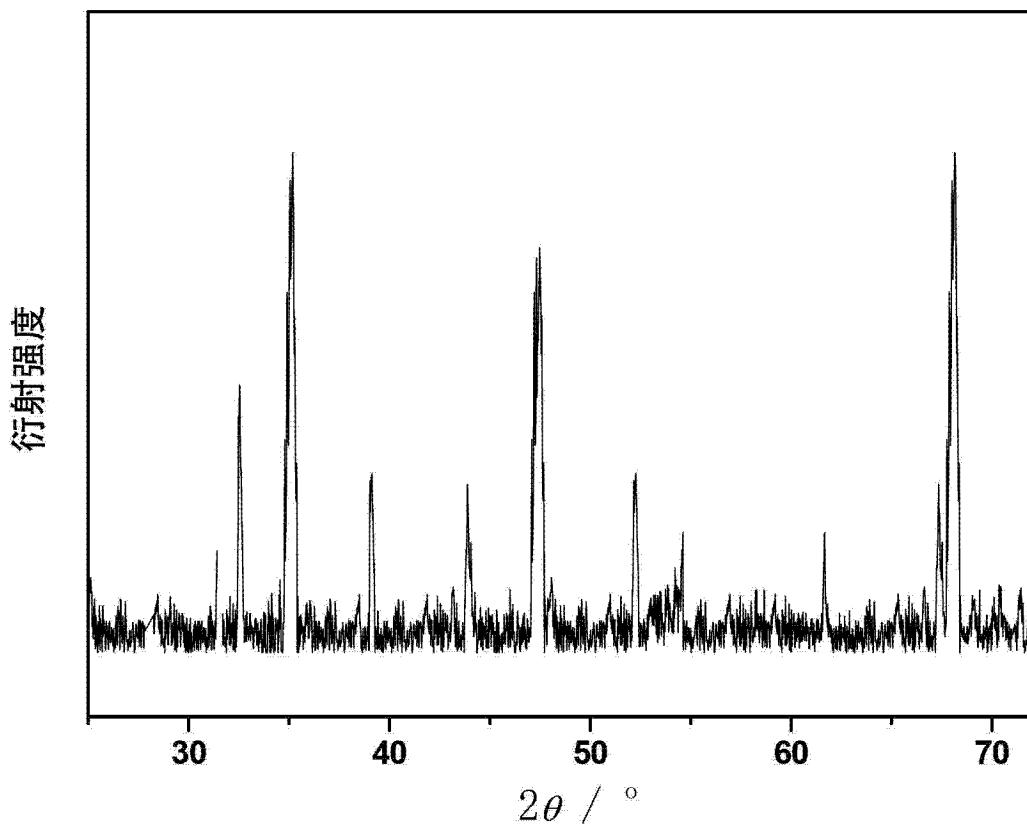


图 3

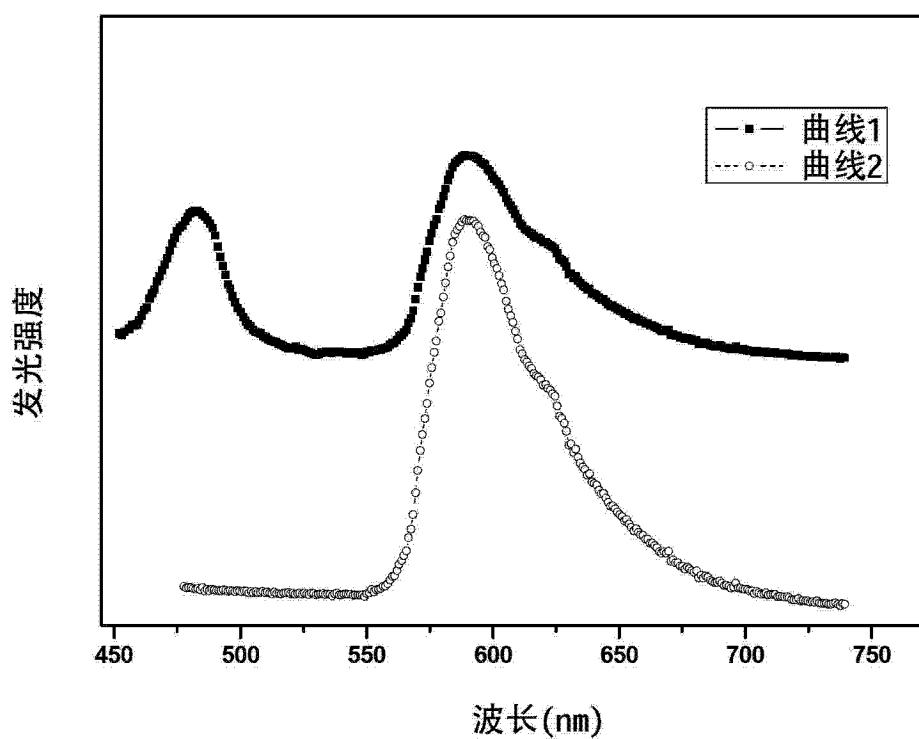


图 4

专利名称(译)	钕镱双掺杂氧化铝上转换发光材料、制备方法及有机发光二极管		
公开(公告)号	<a href="#">CN103421492A</a>	公开(公告)日	2013-12-04
申请号	CN201210151186.1	申请日	2012-05-16
[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		
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		
[标]发明人	周明杰 王平 陈吉星 钟铁涛		
发明人	周明杰 王平 陈吉星 钟铁涛		
IPC分类号	C09K11/64 H01L33/50		
代理人(译)	熊永强		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">Sipo</a>		

## 摘要(译)

一种钕镱双掺杂氧化铝上转换发光材料，具有如下化学通式Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:  
 $x\text{Nd}^{3+}, y\text{Yb}^{3+}$ ，其中x为0.01～0.08，y为0～0.1。该钕镱双掺杂氧化铝上转换发光材料的光致发光光谱中，钕镱双掺杂氧化铝上转换发光材料的激发波长为980nm，在482nm波长区由Nd<sup>3+</sup>离子2P<sub>3/2</sub>→4I<sub>15/2</sub>的跃迁辐射形成发光峰，可以作为蓝光发光材料。本发明还提供该钕镱双掺杂氧化铝上转换发光材料的制备方法及使用该钕镱双掺杂氧化铝上转换发光材料的有机发光二极管。

