



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104650867 A

(43) 申请公布日 2015. 05. 27

(21) 申请号 201310578159. 7

(22) 申请日 2013. 11. 18

(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 黄辉

(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 11/67(2006. 01)

H01L 51/54(2006. 01)

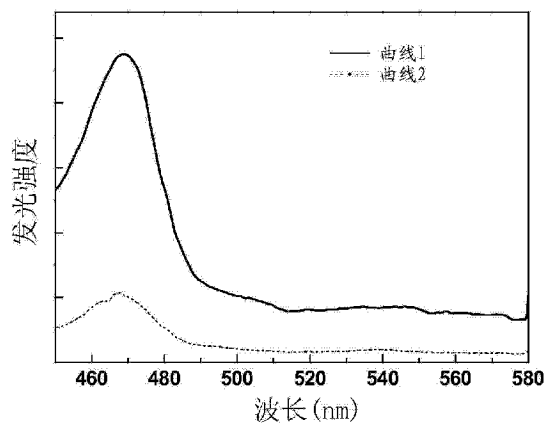
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

钕钬共掺杂氟化锆玻璃上转换发光材料、制备方法及其应用

(57) 摘要

一种钕钬共掺杂氟化锆玻璃上转换发光材料,其化学式为 $ZrF_4:xHo^{3+}, yNd^{3+}$, 其中, x 为 0.005 ~ 0.05, y 为 0.002 ~ 0.03。该钕钬共掺杂氟化锆玻璃上转换发光材料的光致发光光谱中,钕钬共掺杂氟化锆玻璃上转换发光材料的激发波长为 586nm,在 469nm 波长区由 Nd^{3+} 离子 $^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的跃迁辐射形成发光峰,可以作为蓝光发光材料。本发明还提供该钕钬共掺杂氟化锆玻璃上转换发光材料的制备方法及使用该钕钬共掺杂氟化锆玻璃上转换发光材料的有机发光二极管。



1. 一种钕钬共掺杂氟化锆玻璃上转换发光材料,其特征在于:其化学通式为 $ZrF_4 : xHo^{3+}, yNd^{3+}$,其中, x 为 $0.005 \sim 0.05$, y 为 $0.002 \sim 0.03$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的钕钬共掺杂氟化锆玻璃上转换发光材料,其特征在于,所述 x 为 0.03 , y 为 0.01 。

3. 一种钕钬共掺杂氟化锆玻璃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 $ZrF_4 : xHo^{3+}, yNd^{3+}$ 各元素的化学计量比称取 ZrF_4, HoF_3 和 NdF_3 粉体,其中, x 为 $0.005 \sim 0.05$, y 为 $0.002 \sim 0.03$;

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 $800^\circ C \sim 1000^\circ C$ 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 $ZrF_4 : xHo^{3+}, yNd^{3+}$ 的钕钬共掺杂氟化锆玻璃上转换发光材料。

4. 根据权利要求 3 所述的钕钬共掺杂氟化锆玻璃上转换发光材料的制备方法,其特征在于,所述 ZrF_4, HoF_3 和 NdF_3 粉体各组分摩尔比为 $(92 \sim 99.3) : (0.5 \sim 5) : (0.2 \sim 3)$ 。

5. 根据权利要求 3 所述的钕钬共掺杂氟化锆玻璃上转换发光材料的制备方法,其特征在于,所述 ZrF_4, HoF_3 和 NdF_3 粉体各组分摩尔比为 $96 : 3 : 1$ 。

6. 根据权利要求 3 所述的钕钬共掺杂氟化锆玻璃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 所述的钕钬共掺杂氟化锆玻璃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 所述的钕钬共掺杂氟化锆玻璃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 $250^\circ C$,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钕钬共掺杂氟化锆玻璃上转换发光材料,所述钕钬共掺杂氟化锆玻璃上转换发光材料的化学式为 $ZrF_4 : xHo^{3+}, yNd^{3+}$,其中, x 为 $0.005 \sim 0.05$, y 为 $0.002 \sim 0.03$ 。

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 , y 为 0.01 。

铽钕共掺杂氟化锆玻璃上转换发光材料、制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种铽钕共掺杂氟化锆玻璃上转换发光材料、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铽钕共掺杂氟化锆玻璃上转换发光材料,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铽钕共掺杂氟化锆玻璃上转换发光材料、制备方法及其使用该铽钕共掺杂氟化锆玻璃上转换发光材料的有机发光二极管。

[0005] 一种铽钕共掺杂氟化锆玻璃上转换发光材料,其化学通式为 $ZrF_4 : xHo^{3+}, yNd^{3+}$, 其中, x 为 $0.005 \sim 0.05$, y 为 $0.002 \sim 0.03$ 。

[0006] 所述 x 为 0.03 , y 为 0.01 。

[0007] 一种铽钕共掺杂氟化锆玻璃上转换发光材料的制备方法,包括以下步骤:

[0008] 步骤一、根据 $ZrF_4 : xHo^{3+}, yNd^{3+}$ 各元素的化学计量比称取 ZrF_4 , HoF_3 和 NdF_3 粉体,其中, x 为 $0.005 \sim 0.05$, y 为 $0.002 \sim 0.03$;

[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、将所述前驱体在 $800^\circ C \sim 1000^\circ C$ 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 $ZrF_4 : xHo^{3+}, yNd^{3+}$ 的铽钕共掺杂氟化锆玻璃上转换发光材料。

[0012] 所述 ZrF_4, HoF_3 和 NdF_3 粉体各组分摩尔比为 $(92 \sim 99.3):(0.5 \sim 5):(0.2 \sim 3)$ 。

[0013] 所述 ZrF_4, HoF_3 和 NdF_3 粉体各组分摩尔比为 $96 : 3 : 1$ 。

[0014] 所述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] 所述步骤三中将所述前驱体在 $950^\circ C$ 下灼烧 3 小时。

[0016] 所述步骤四中的冷却温度为 $250^\circ C$,保温时间为 2 小时。

[0017] 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,所述透明封装层中分散有铽钕共掺杂氟化锆玻璃上转换发光材

料,所述铈钕共掺杂氟化锆玻璃上转换发光材料的化学式为 $ZrF_4 : xHo^{3+}, yNd^{3+}$, 其中, x 为 $0.005 \sim 0.05$, y 为 $0.002 \sim 0.03$ 。

[0018] 所述 x 为 0.03 , y 为 0.01 。

[0019] 上述铈钕共掺杂氟化锆玻璃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;制备的铈钕共掺杂氟化锆玻璃上转换发光材料的光致发光光谱中,铈钕共掺杂氟化锆玻璃上转换发光材料的激发波长为 586nm ,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 制备的铈钕共掺杂氟化锆玻璃上转换发光材料的光致发光光谱图。

[0022] 图 3 为实施例 1 制备的铈钕共掺杂氟化锆玻璃上转换发光材料的拉曼光谱。

[0023] 图 4 为实施例 1 制备的透明封装层中掺杂有铈钕共掺杂氟化锆玻璃上转换发光材料形成发白光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铈钕共掺杂氟化锆玻璃上转换发光材料及其制备方法进一步阐明。

[0025] 一实施方式的铈钕共掺杂氟化锆玻璃上转换发光材料,其化学式为 $ZrF_4 : xHo^{3+}, yNd^{3+}$, 其中 x 为 $0.005 \sim 0.05$, y 为 $0.002 \sim 0.03$ 。

[0026] 优选的, x 为 0.03 , y 为 0.01 。

[0027] 该铈钕共掺杂氟化锆玻璃上转换发光材料的光致发光光谱中,铈钕共掺杂氟化锆玻璃上转换发光材料的激发波长为 586nm ,当材料受到长波长(如 586nm)的辐射的时候, Nd^{3+} 离子就处于了 ${}^2P_{3/2}$ 激发态,然后向 ${}^4I_{15/2}$ 跃迁,就发出 469nm 的蓝光,可以作为蓝光发光材料。

[0028] 上述铈钕共掺杂氟化锆玻璃上转换发光材料的制备方法,包括以下步骤:

[0029] 步骤 S11、根据 $ZrF_4 : xHo^{3+}, yNd^{3+}$ 各元素的化学计量比称取 ZrF_4 , HoF_3 和 NdF_3 粉体,其中, x 为 $0.005 \sim 0.05$, y 为 $0.002 \sim 0.03$ 。

[0030] 该步骤中,所述 ZrF_4 , HoF_3 和 NdF_3 粉体各组分摩尔比为 $(92 \sim 99.3) : (0.5 \sim 5) : (0.2 \sim 3)$ 。

[0031] 该步骤中,优选的 ZrF_4 , HoF_3 和 NdF_3 粉体各组分摩尔比为 $96 : 3 : 1$ 。

[0032] 步骤 S13、将步骤 S11 中称取的粉体混合均匀得到前驱体。

[0033] 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。

[0034] 步骤 S15、将前驱体在 $800^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 下灼烧 0.5 小时~5 小时,

[0035] 优选的,前驱体在 950°C 下灼烧 3 小时。

[0036] 步骤 S17、将步骤 S15 中处理后的前驱体之后冷却到 $100^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$,再保温 0.5 小时~3 小时,冷却到室温,得到化学通式为 $ZrF_4 : xHo^{3+}, yNd^{3+}$, 其中, x 为 $0.005 \sim 0.05$, y 为 $0.002 \sim 0.03$ 。

[0037] 优选的,将步骤 S15 中处理后的前躯体冷却到 250℃,再保温 2 小时。

[0038] 上述钕钬共掺杂氟化锆玻璃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;制备的钕钬共掺杂氟化锆玻璃上转换发光材料的光致发光光谱中,钕钬共掺杂氟化锆玻璃上转换发光材料的激发波长为 586nm,在 469nm 波长区由 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。

[0039] 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 中分散有钕钬共掺杂氟化锆玻璃上转换发光材料 6,钕钬共掺杂氟化锆玻璃上转换发光材料的化学式为 $\text{ZrF}_4 : x\text{Ho}^{3+}, y\text{Nd}^{3+}$,其中 x 为 0.005 ~ 0.05, y 为 0.002 ~ 0.03,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 中分散有钕钬共掺杂氟化锆玻璃上转换发光材料 6 发出蓝色光,最后红绿蓝三色就混成白光。

[0040] 下面为具体实施例。

[0041] 实施例 1

[0042] 选用纯度为 99.99% 的粉体,将 ZrF_4 , HoF_3 和 NdF_3 粉体各组分按摩尔数分别为 0.96mmol, 0.03mmol 和 0.01mmol 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 $\text{ZrF}_4 : 0.03\text{Ho}^{3+}, 0.01\text{Nd}^{3+}$ 上转换荧光粉。

[0043] 有机发光二极管制备的过程

[0044] 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 $\text{Ir}(\text{piq})_2(\text{acac})$ 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 中分散有钕钬共掺杂氟化锆玻璃上转换发光材料 6,钕钬共掺杂氟化锆玻璃上转换发光材料的化学式为 $\text{ZrF}_4 : 0.03\text{Ho}^{3+}, 0.01\text{Nd}^{3+}$ 。

[0045] 请参阅图 2,图 2 所示为得到的钕钬共掺杂氟化锆玻璃上转换发光材料的光致发光光谱图。由图 2 曲线 1 可以看出,本实施例得到的钕钬共掺杂氟化锆玻璃上转换发光材料的激发波长为 578nm,在 483nm 波长区由 Pr^{3+} 离子 ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ 的跃迁辐射形成发光峰,该钕钬共掺杂氟化锆玻璃上转换发光材料可作为蓝光发光材料,曲线 2 是不含钬掺杂的钕掺杂氟化锆样品对比例 $\text{ZrF}_4 : 0.01\text{Nd}^{3+}$,对比可知,增加了钬共掺杂的样品,发光位置没有改变,发光效率明显提高。

[0046] 请参阅图 3,图 3 中曲线为实施 1 制备的钕钬共掺杂氟化锆玻璃上转换发光材料 XRD 曲线,对照 PDF 卡片,衍射峰所示为氟化锆的晶向,没有出现钕钬元素相关的峰,说明两种元素是进入了氟化锆的晶格。

[0047] 请参阅图 4,图 4 曲线 1 为透明封装层中掺杂有钕钬共掺杂氟化锆玻璃上转换发光材料形成发白光的有机发光二极管的光谱图,曲线 2 为透明封装层中未掺杂有钕钬共掺杂氟化锆玻璃上转换发光材料的对比。图中可看出,上转换发光材料可以由长波的红色光,激发出短波的蓝色光,蓝光与红光混合后形成白光。

[0048] 实施例 2

[0049] 选用纯度为 99.99% 的粉体,将 ZrF_4 , HoF_3 和 NdF_3 粉体各组分按摩尔数为 0.965mmol, 0.005mmol, 0.03mmol 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 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 $ZrF_4 : 0.005Ho^{3+}, 0.03Nd^{3+}$ 的上转换荧光粉。

[0050] 实施例 3

[0051] 选用纯度为 99.99% 的粉体, 将 ZrF_4 , HoF_3 和 NdF_3 粉体各组分按摩尔数为 0.948mmol, 0.05mmol, 0.002mmol 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 $ZrF_4 : 0.05Ho^{3+}, 0.002Nd^{3+}$ 的上转换荧光粉。

[0052] 实施例 4

[0053] 选用纯度为 99.99% 的粉体, 将 ZrF_4 , HoF_3 和 NdF_3 粉体各组分按摩尔数为 0.97mmol, 0.02mmol, 0.01mmol 在刚玉研钵中研磨 40 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 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 $ZrF_4 : 0.02Ho^{3+}, 0.01Nd^{3+}$ 的上转换荧光粉。

[0054] 实施例 5

[0055] 选用纯度为 99.99% 的粉体, 将 ZrF_4 , HoF_3 和 NdF_3 粉体各组分按摩尔数为 0.94mmol, 0.03mmol, 0.03mmol 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 $ZrF_4 : 0.04Ho^{3+}, 0.03Nd^{3+}$ 的上转换荧光粉。

[0056] 实施例 6

[0057] 选用纯度为 99.99% 的粉体, 将 ZrF_4 , HoF_3 和 NdF_3 粉体各组分按摩尔数为 0.92mmol, 0.05mmol, 0.02mmol 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 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 $ZrF_4 : 0.05Ho^{3+}, 0.02Nd^{3+}$ 的上转换荧光粉。

[0058] 实施例 7

[0059] 选用纯度为 99.99% 的粉体, 将 ZrF_4 , HoF_3 和 NdF_3 粉体各组分按摩尔数为 0.93mmol, 0.04mmol, 0.03mmol 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 $ZrF_4 : 0.03Ho^{3+}, 0.03Nd^{3+}$ 的上转换荧光粉。

[0060] 实施例 8

[0061] 选用纯度为 99.99% 的粉体, 将 ZrF_4 , HoF_3 和 NdF_3 粉体各组分按摩尔数为 0.95mmol, 0.02mmol, 0.03mmol 在刚玉研钵中研磨 20 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 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 $ZrF_4 : 0.02Ho^{3+}, 0.03Nd^{3+}$ 的上转换荧光粉。

[0062] 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。

100

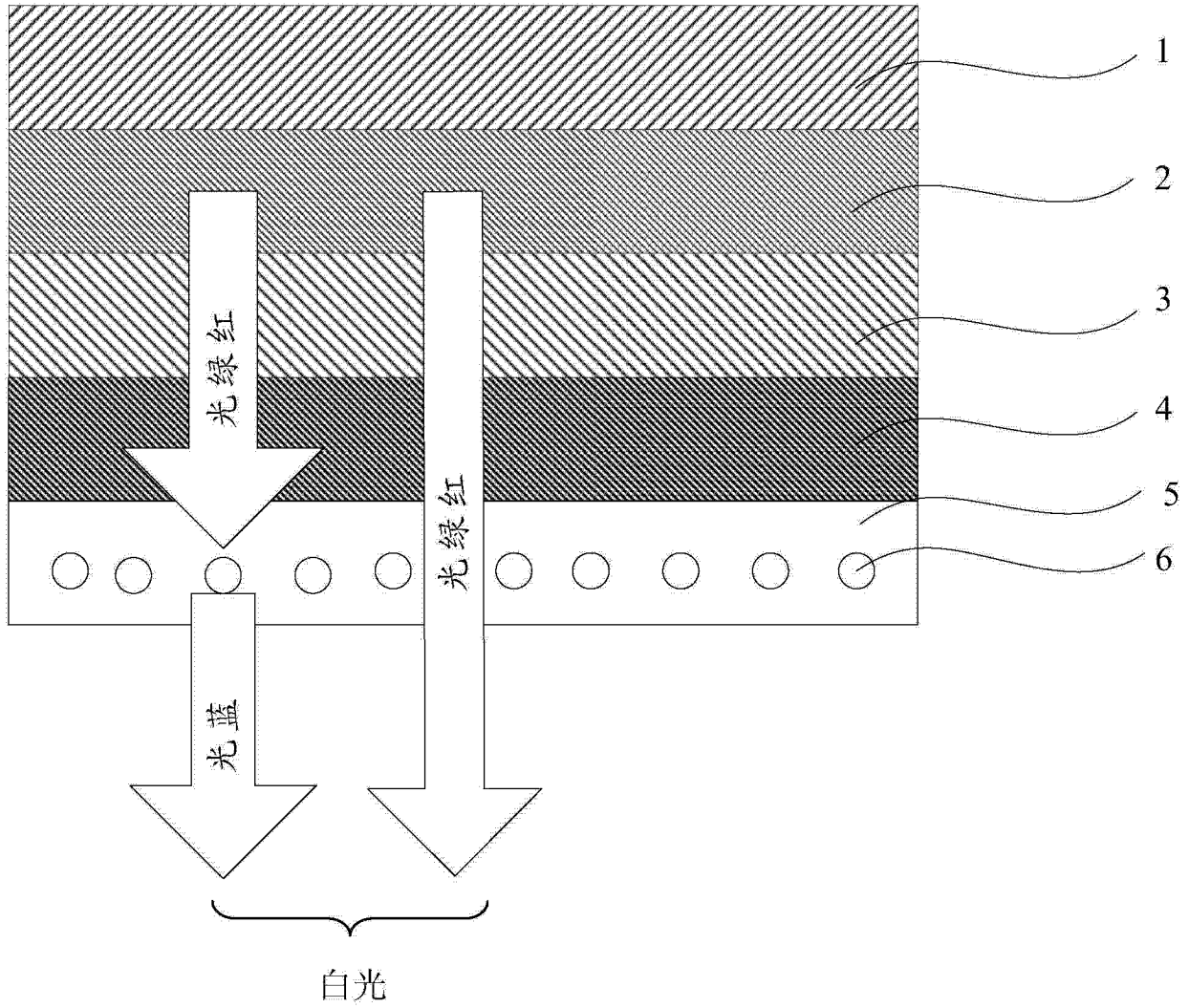


图 1

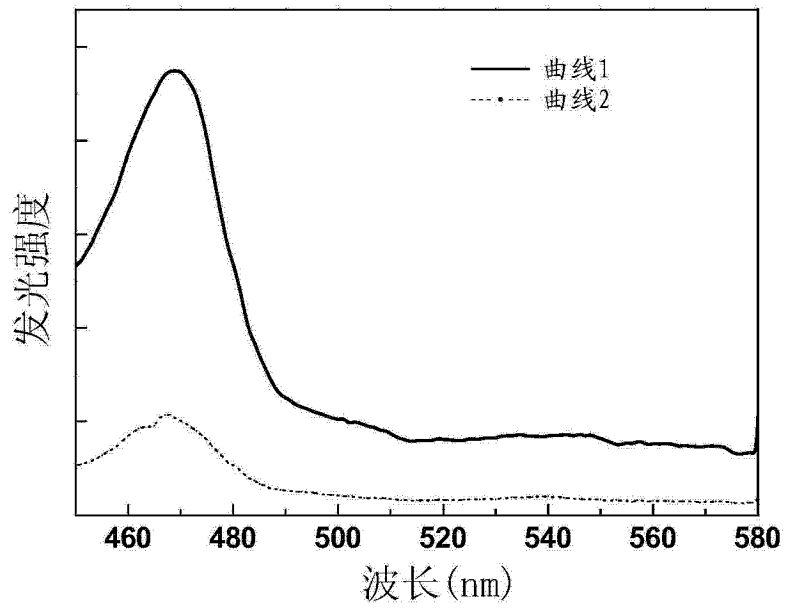


图 2

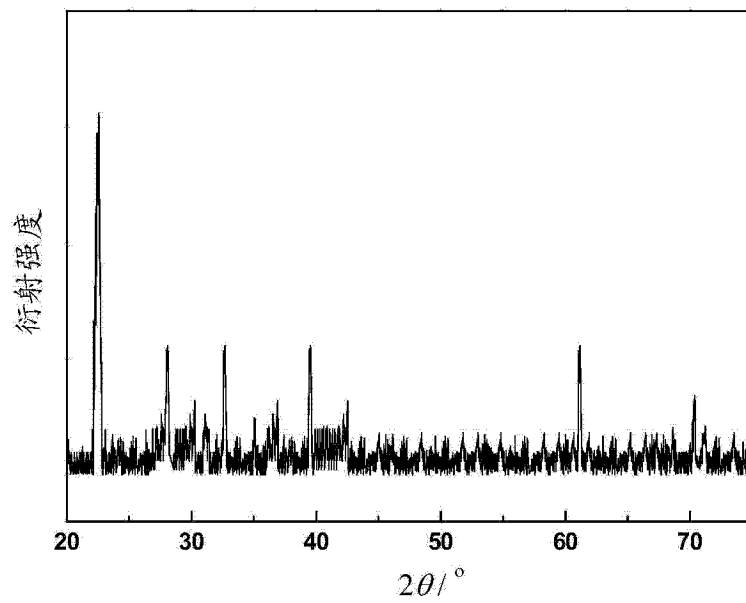


图 3

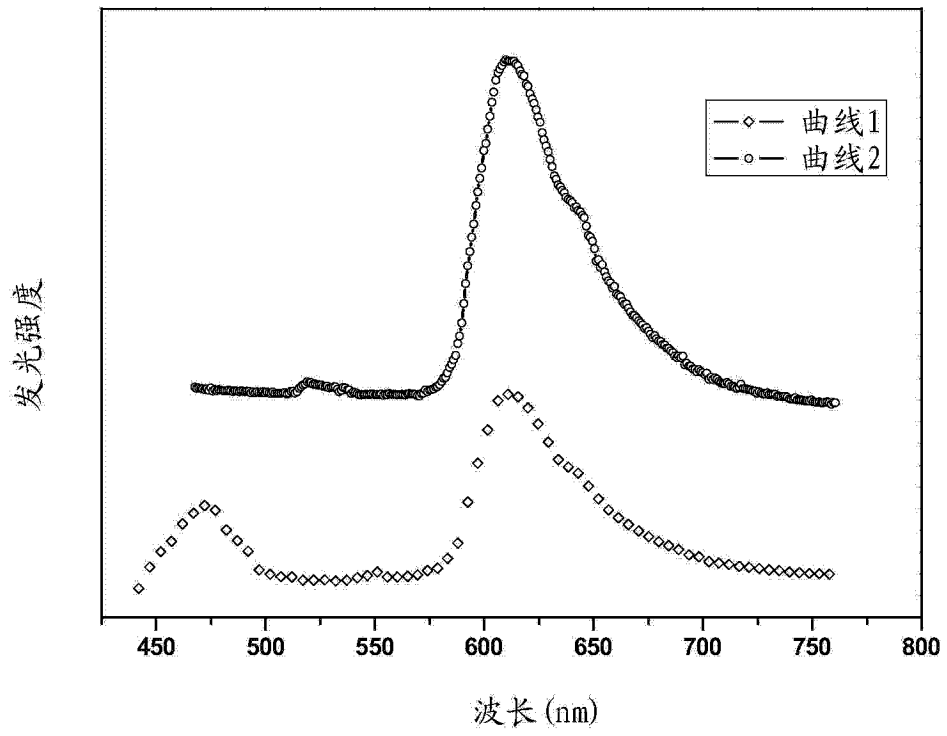


图 4

专利名称(译)	钽铽共掺杂氟化锆玻璃上转换发光材料、制备方法及其应用		
公开(公告)号	CN104650867A	公开(公告)日	2015-05-27
申请号	CN201310578159.7	申请日	2013-11-18
[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 黄辉		
发明人	周明杰 陈吉星 王平 黄辉		
IPC分类号	C09K11/67 H01L51/54		
代理人(译)	熊永强		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种钽铽共掺杂氟化锆玻璃上转换发光材料，其化学式为 $ZrF_4 : xHo^{3+}, yNd^{3+}$ ，其中， x 为0.005 ~ 0.05， y 为0.002 ~ 0.03。该钽铽共掺杂氟化锆玻璃上转换发光材料的光致发光光谱中，钽铽共掺杂氟化锆玻璃上转换发光材料的激发波长为586nm，在469nm波长区由 Nd^{3+} 离子 $2P_{3/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ 的跃迁辐射形成发光峰，可以作为蓝光发光材料。本发明还提供该钽铽共掺杂氟化锆玻璃上转换发光材料的制备方法及使用该钽铽共掺杂氟化锆玻璃上转换发光材料的有机发光二极管。

