



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103045237 B

(45) 授权公告日 2014. 10. 15

(21) 申请号 201110316210. 8

(22) 申请日 2011. 10. 17

(73) 专利权人 海洋王照明科技股份有限公司
地址 518100 广东省深圳市南山区南海大道
海王大厦 A 座 22 层

专利权人 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 黄辉

(74) 专利代理机构 广州华进联合专利商标代理
有限公司 44224

代理人 何平

(51) Int. Cl.

C09K 11/61 (2006. 01)

H01L 51/54 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 102199428 A, 2011. 09. 28,

CN 101061201 A, 2007. 10. 24,

JP H10147778 A, 1998. 06. 02,

JP H06158041 A, 1994. 06. 07,

洪广言. 上转换发光材料. 《稀土发光材

料-基础与应用》. 科学出版社, 2011, 第 448-449 页.

Aleksander Zych 等. Luminescence properties of lanthanide doped alkaline earth chlorides under (V)UV and X-ray excitation. 《Journal of Alloys and Compounds》. 2011, 第 509 卷第 4445 - 4451 页.

审查员 张亚平

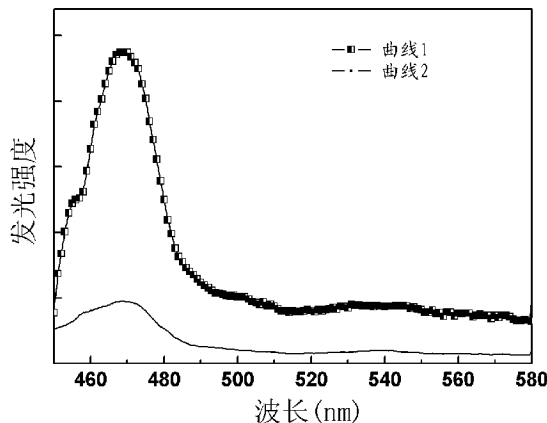
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

铽镱双掺杂氯化钡上转换发光材料、制备方法及其应用

(57) 摘要

一种铽镱双掺杂氯化钡上转换发光材料,其化学式为 $BaCl_2 : xNd^{3+}, yYb^{3+}$, 其中, x 为 $0.01 \sim 0.05$, y 为 $0.01 \sim 0.06$ 。该铽镱双掺杂氯化钡上转换发光材料的光致发光光谱中,铽镱双掺杂氯化钡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,发出蓝光短波发光。本发明还提供该铽镱双掺杂氯化钡上转换发光材料的制备方法及使用该铽镱双掺杂氯化钡上转换发光材料的有机发光器件。



1. 一种铽钕双掺杂氯化钡上转换发光材料,其特征在于:其化学式为 $\text{BaCl}_2 : x\text{Nd}^{3+}, y\text{Yb}^{3+}$,其中, x 为 0.05, y 为 0.01。

2. 一种铽钕双掺杂氯化钡上转换发光材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

选用纯度为 99.99% 的粉体,将 4mmol NH_4Cl , 98mmol $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 1mmol Nd_2O_3 和 1mmol Yb_2O_3 粉体在刚玉研钵中研磨 60 分钟使其均匀混合,然后在 500℃ 下灼烧 5 小时,然后冷却到 300℃ 保温 3 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 $\text{BaCl}_2 : 0.05\text{Nd}^{3+}, 0.01\text{Yb}^{3+}$ 上转换荧光粉。

3. 一种有机发光器件,该有机发光器件包括依次层叠的基板、阴极、有机发光层、透明阳极以及混有上转换荧光粉的透明封装层,其特征在于,透明封装层中的上转换荧光粉的化学式为 $\text{BaCl}_2 : x\text{Nd}^{3+}, y\text{Yb}^{3+}$,其中, x 为 0.05, y 为 0.01。

铽钇双掺杂氯化钡上转换发光材料、制备方法及其应用

【技术领域】

[0001] 本发明涉及一种铽钇双掺杂氯化钡上转换发光材料、制备方法及其有机发光器件。

【背景技术】

[0002] 有机发光器件 (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钇双掺杂氯化钡上转换发光材料,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钇双掺杂氯化钡上转换发光材料、制备方法及其使用该铽钇双掺杂氯化钡上转换发光材料的有机发光器件。

[0005] 一种铽钇双掺杂氯化钡上转换发光材料,其化学式为 $\text{BaCl}_2:\text{xNd}^{3+}, \text{yYb}^{3+}$, 其中, x 为 $0.01 \sim 0.05$, y 为 $0.01 \sim 0.06$ 。

[0006] 在优选的实施例中, x 为 0.02 , y 为 0.03 。

[0007] 一种铽钇双掺杂氯化钡上转换发光材料的制备方法,包括以下步骤:步骤一、根据 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Nd_2O_3 和 Yb_2O_3 各粉体按摩尔比为 $(89 \sim 98) : (1 \sim 5) : (1 \sim 6)$;

[0008] 步骤二、将步骤一中称取的粉体混合均匀得到前驱体;

[0009] 步骤三、将所述前驱体在 $500^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 下灼烧 0.5 小时 ~ 5 小时,之后冷却到 $100^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$,再保温 0.5 小时 ~ 3 小时得到铽钇双掺杂氯化钡上转换发光材料,其中化学式为 $\text{BaCl}_2:\text{xNd}^{3+}, \text{yYb}^{3+}$, 其中, x 为 $0.01 \sim 0.05$, y 为 $0.01 \sim 0.06$ 。

[0010] 在优选的实施例中, x 为 0.02 , y 为 0.03 。

[0011] 在优选的实施例中,步骤二中将粉体在刚玉钵体中研磨 20 分钟 ~ 60 分钟。

[0012] 在优选的实施例中,步骤三中将所述前驱体在 750°C 下灼烧 3 小时。

[0013] 在优选的实施例中,步骤三中将所述前驱体在 750°C 下灼烧 3 小时,之后冷却到 200°C ,再保温 2 小时得到铽钇双掺杂氯化钡上转换发光材料。

[0014] 在优选的实施例中,步骤三中所述前驱体在 $500^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 下灼烧 0.5 小时 ~ 5 小时,之后冷却到 $100^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$,再保温 0.5 小时 ~ 3 小时后随炉冷却到室温得到块状材料,将所述块状材料粉碎得到目标产物。

[0015] 在优选的实施例中,步骤二中,将步骤一中称取的粉体球磨得到混合均匀的前驱体。

[0016] 一种有机发光器件,该有机发光器件包括依次层叠的阴极、发光层、导电层及阳极,所述发光层的材料为铽钇双掺杂氯化钡上转换发光材料,该铽钇双掺杂氯化钡上转换

发光材料的化学式为 $\text{BaCl}_2:\text{xNd}^{3+}, \text{yYb}^{3+}$, 其中, x 为 $0.01 \sim 0.05$, y 为 $0.01 \sim 0.06$ 。

[0017] 上述铽双掺杂氯化钡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; 制备的铽双掺杂氯化钡上转换发光材料的光致发光光谱中, 铽双掺杂氯化钡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, 发出蓝光短波发光。

【附图说明】

[0018] 图 1 为一实施方式的有机发光器件的结构示意图。

[0019] 图 2 为实施例 1 制备的铽双掺杂氯化钡上转换发光材料的光致发光光谱图。

[0020] 图 3 为实施例 1 制备的铽双掺杂氯化钡上转换发光材料的 XRD 谱图。

【具体实施方式】

[0021] 下面结合附图和具体实施例对铽双掺杂氯化钡上转换发光材料及其制备方法进一步阐明。

[0022] 一实施方式的铽双掺杂氯化钡上转换发光材料, 其化学式为 $\text{BaCl}_2:\text{xNd}^{3+}, \text{yYb}^{3+}$, 其中, x 为 $0.01 \sim 0.05$, y 为 $0.01 \sim 0.06$ 。

[0023] 优选的, x 为 0.02 , y 为 0.03 。

[0024] 该铽双掺杂氯化钡上转换发光材料的光致发光光谱中, 铽双掺杂氯化钡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; 制备的铽双掺杂氯化钡上转换发光材料的光致发光光谱中, 铽双掺杂氯化钡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, 发出蓝光短波发光。

[0025] 上述铽双掺杂氯化钡上转换发光材料的制备方法, 包括以下步骤:

[0026] 步骤 S11、根据 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Nd_2O_3 和 Yb_2O_3 各粉体按摩尔比为 $(86 \sim 96) : (1 \sim 5) : (1 \sim 6)$ 。

[0027] 该步骤中, 优选的, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Nd_2O_3 和 Yb_2O_3 各粉体按摩尔比为 $90 : 2 : 3$ 。

[0028] 步骤 S13、将步骤 S11 中称取的粉体混合均匀得到前驱体。

[0029] 该步骤中, 将粉体在刚玉钵体中研磨 20 分钟~60 分钟得到混合均匀的前驱体, 优选的研磨 40 分钟。

[0030] 步骤 S15、将前驱体在 $500^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 下灼烧 0.5 小时~5 小时, 之后冷却到 $100^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$, 再保温 0.5 小时~3 小时得到铽双掺杂氯化钡上转换发光材料, 其中化学式为 $\text{BaCl}_2:\text{xNd}^{3+}, \text{yYb}^{3+}$, 其中, x 为 $0.01 \sim 0.05$, y 为 $0.01 \sim 0.06$ 。

[0031] 在优选的实施例中, x 为 0.02 , y 为 0.03 。

[0032] 优选的, 前驱体在 750°C 下灼烧 3 小时。

[0033] 优选的, 在 $500^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 下灼烧 0.5 小时~5 小时后冷却到 200°C , 再保温 2 小时。

[0034] 优选的, 前驱体放入马弗炉在 $500^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 下灼烧 0.5 小时~5 小时, 之后冷却到 $100^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$, 再保温 0.5 小时~3 小时后随炉冷却到室温得到块状材料, 再把块状材料粉碎得到铽双掺杂氯化钡上转换发光材料。

[0035] 上述铽双掺杂氯化钡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;制备的铽双掺杂氯化钡上转换发光材料的光致发光光谱中,铽双掺杂氯化钡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,发出蓝光短波发光。

[0036] 请参阅图 1,一实施方式的有机发光器件 100,该有机发光器件 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 以及混有上转换荧光粉 6 的透明封装层 5,透明封装层 5 中的荧光粉 6 材料为铽双掺杂氯化钡上转换发光材料,其化学式为 $\text{BaCl}_2:\text{xNd}^{3+}, \text{yYb}^{3+}$,其中, x 为 0.01 ~ 0.05, y 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 中分散有铽共掺杂氧化钪上转换发光材料 6 发出蓝色光,最后红绿蓝三色就混成白光。

[0037] 有机发光器件 100 的发光层 2 的材料为铽双掺杂氯化钡上转换发光材料,铽双掺杂氯化钡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,发出蓝光短波发光。图 2 的曲线 1 是应用了铽双掺杂氯化钡上转换发光材料的发光图,曲线 2 是不含该铽双掺杂氯化钡上转换发光材料的对比例。可见上转换发光材料可由红绿光激发出蓝光,混色成白光的器件。

[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 10mmol NH_4Cl , 95mmol $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 2mmol Nd_2O_3 和 3mmol Yb_2O_3 粉体在刚玉研钵中研磨 40 分钟使其均匀混合,然后在 750°C 下灼烧 3 小时,然后冷却到 200°C 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 $\text{BaCl}_2:0.02\text{Nd}^{3+}, 0.03\text{Yb}^{3+}$ 上转换荧光粉。

[0041] 请参阅图 2,曲线 1 为本实施例样品的光致发光光谱,曲线 2 为不掺杂铽的样品对比例。本实施例得到的铽双掺杂氯化钡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+} 离子吸收该光照的能量,此时 Nd^{3+} 离子就处于了 ${}^2\text{P}_{3/2}$ 激发态,然后向 ${}^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁,就发出 469nm 的蓝光,可以作为蓝光发光材料。

[0042] 请参阅图 3,图 3 中曲线为实施 1 制备的铽双掺杂氯化钡上转换发光材料的 XRD 曲线,对照 PDF 卡片,衍射峰所示为氯化钡的晶向,没有出现铽元素相关的峰,说明两种元素是进入了氯化钡的晶格。

[0043] 实施例 2

[0044] 选用纯度为 99.99% 的粉体,将 22mmol NH_4Cl , 89mmol $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 5mmol Nd_2O_3 和 6mmol Yb_2O_3 粉体在刚玉研钵中研磨 40 分钟使其均匀混合,然后在 900°C 下灼烧 0.5 小时,然后冷却到 100°C 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 $\text{BaCl}_2:0.01\text{Nd}^{3+}, 0.06\text{Yb}^{3+}$ 上转换荧光粉。

[0045] 实施例 3

[0046] 选用纯度为 99.99% 的粉体,将 4mmol NH_4Cl , 98mmol $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 1mmol Nd_2O_3 和 1mmol Yb_2O_3 粉体在刚玉研钵中研磨 60 分钟使其均匀混合,然后在 500°C 下灼烧 5 小时,然后冷却到 300°C 保温 3 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 $\text{BaCl}_2:0.05\text{Nd}^{3+}, 0.01\text{Yb}^{3+}$ 上转换荧光粉。

[0047] 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

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

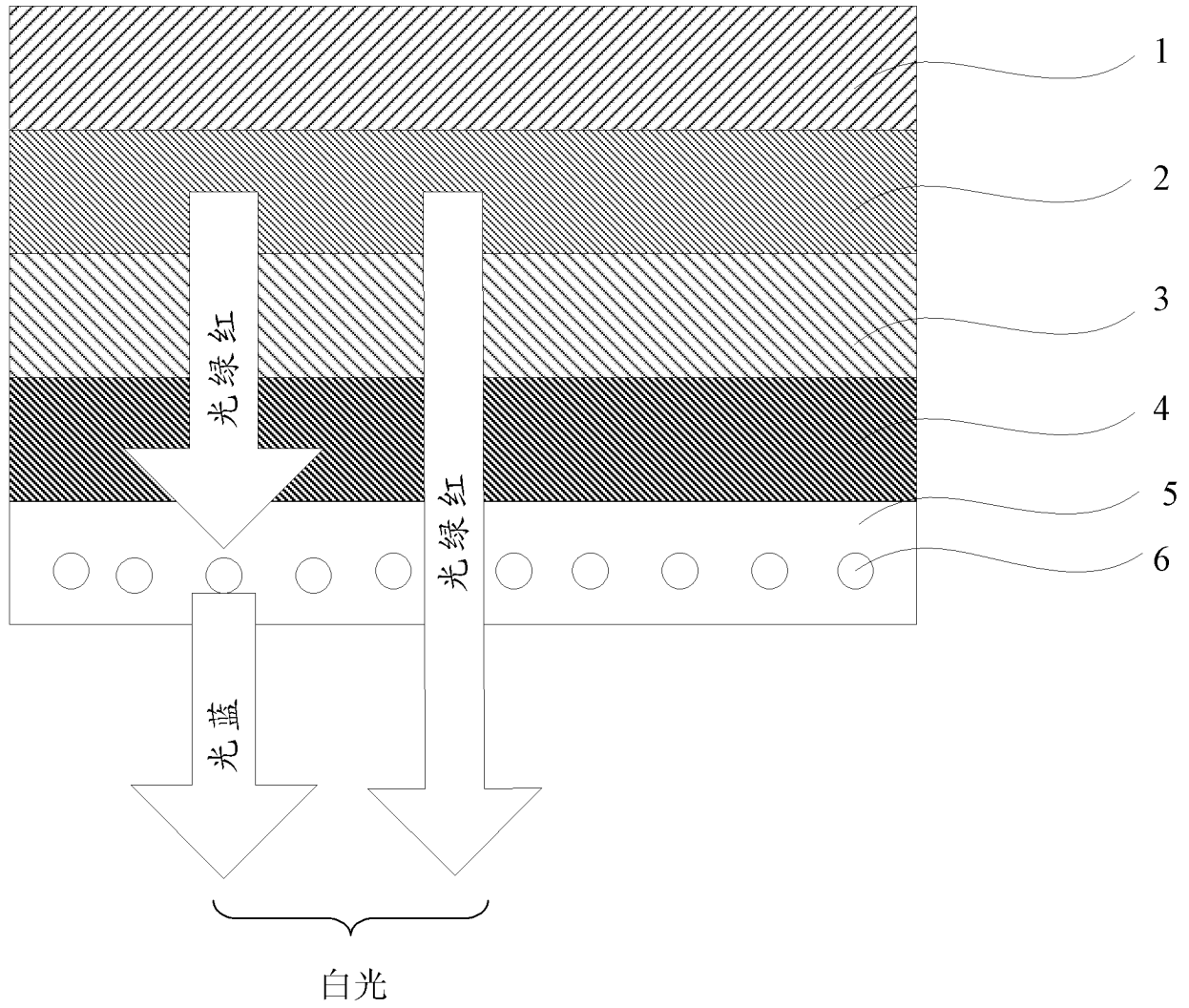


图 1

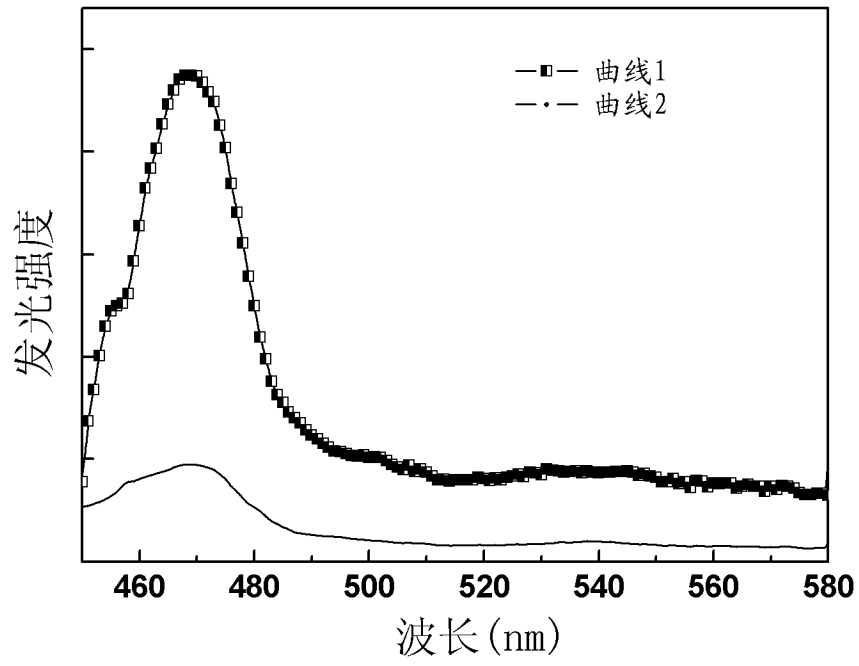


图 2

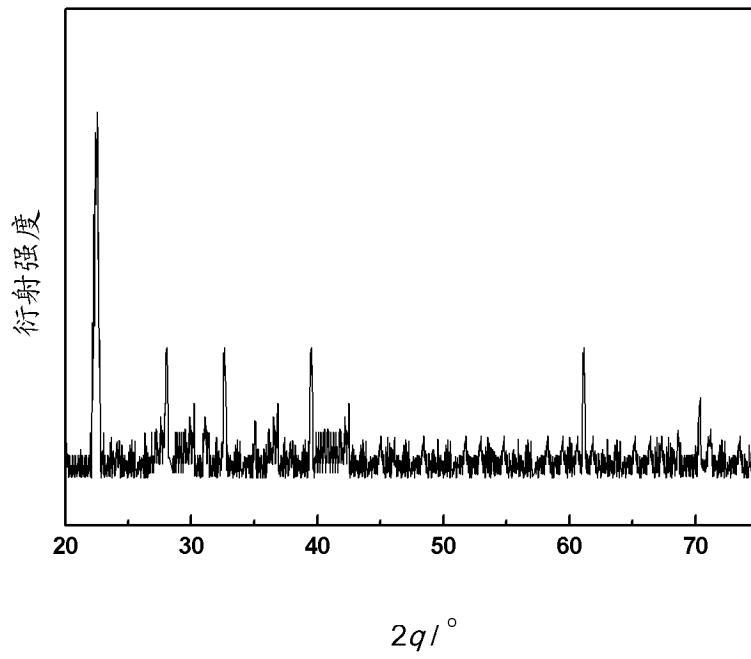


图 3

专利名称(译)	铽镱双掺杂氯化钡上转换发光材料、制备方法及其应用		
公开(公告)号	CN103045237B	公开(公告)日	2014-10-15
申请号	CN201110316210.8	申请日	2011-10-17
[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 黄辉		
发明人	周明杰 王平 陈吉星 黄辉		
IPC分类号	C09K11/61 H01L51/54		
代理人(译)	何平		
审查员(译)	张亚平		
其他公开文献	CN103045237A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种铽镱双掺杂氯化钡上转换发光材料，其化学式为 $BaCl_2:xNd^{3+}, yYb^{3+}$ ，其中， x 为 $0.01 \sim 0.05$ ， y 为 $0.01 \sim 0.06$ 。该铽镱双掺杂氯化钡上转换发光材料的光致发光光谱中，铽镱双掺杂氯化钡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，发出蓝光短波发光。本发明还提供该铽镱双掺杂氯化钡上转换发光材料的制备方法及使用该铽镱双掺杂氯化钡上转换发光材料的有机发光器件。

