



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103045243 B

(45) 授权公告日 2015.05.06

(21) 申请号 201110316222.0

(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 冯小明

(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 11/66(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

(56) 对比文件

US 5420080 A, 1995.05.30, 全文.

CN 101673488 A, 2010.03.17, 全文.

CN 101420100 A, 2009.04.29, 全文.

洪广言. 上转换材料.《稀土发光材料—基础与应用》. 科学出版社, 2011, (第一版), 448-458.

陈宝玖等. Yb<sup>3+</sup> 和 Er<sup>3+</sup> 共掺杂氟硼酸盐玻璃材料光学跃迁及红外到可见上转换.《发光学报》. 2000, 第 21 卷 (第 01 期), 38-42.陈宝玖等. Yb<sup>3+</sup> 和 Er<sup>3+</sup> 共掺杂氟硼酸盐玻璃材料光学跃迁及红外到可见上转换.《发光学报》. 2000, 第 21 卷 (第 01 期), 38-42.

夏艳琴 等. 氟硼酸盐玻璃的上转换发光.《激光杂志》. 2006, 第 27 卷 (第 4 期), 68-69.

T. R. Gosnell 等. Avalanche assisted upconversion in Pr<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>-dope ZBLAN glass.《ELECTRONICS LETTERS》. 1997, 第 33 卷 (第 5 期), 411-413.

聂秋华 等. 蓝绿光上转换荧光输出的稀土掺杂玻璃研究进展.《硅酸盐通报》. 2006, 第 25 卷 (第 5 期), 108-117.

审查员 陈雅清

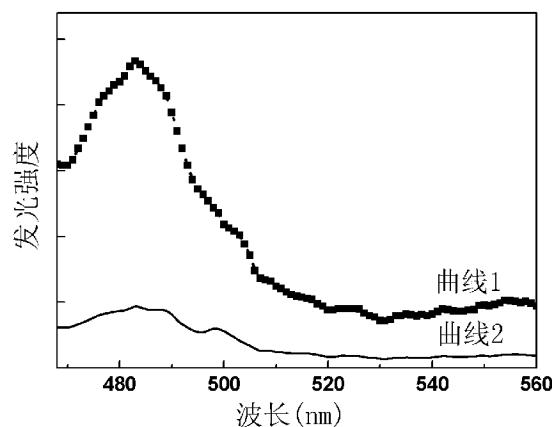
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

镥镱共掺杂氟硼酸盐玻璃上转换发光材料、  
制备方法及其应用

(57) 摘要

一种镥镱共掺杂氟硼酸盐玻璃上转换发光材料，其化学式为  $H_3BO_3-BaF_2-PbF_2-ZnF_2-AlF_3-NaF$ :  $Pr^{3+}, Yb^{3+}$ ，其中  $H_3BO_3$ ,  $BaF_2$ ,  $PbF_2$ ,  $ZnF_2$ ,  $AlF_3$ ,  $NaF$ ,  $Pr^{3+}$  及  $Yb^{3+}$  的摩尔比为 48~55 : 16~24 : 1~5 : 1~5 : 1~8 : 15~25 : 1~6 : 2~10。该镥镱共掺杂氟硼酸盐玻璃上转换发光材料的光致发光光谱中，镥镱共掺杂氟硼酸盐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  $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$  的跃迁辐射形成功光峰，可以作为蓝光发光材料。本发明还提供该镥镱共掺杂氟硼酸盐玻璃上转换发光材料的制备方法及使用该镥镱共掺杂氟硼酸盐玻璃上转换发光材料的有机发光二极管。



1. 一种镨镱共掺杂氟硼酸盐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  $H_3BO_3$ - $BaF_2$ - $PbF_2$ - $ZnF_2$ - $AlF_3$ - $NaF$  : $Pr^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  各元素的化学计量比称取  $H_3BO_3$ ,  $BaF_2$ ,  $PbF_2$ ,  $ZnF_2$ ,  $AlF_3$ ,  $NaF$ ,  $Pr_2O_3$  和  $Yb_2O_3$  粉体，其中  $H_3BO_3$ ,  $BaF_2$ ,  $PbF_2$ ,  $ZnF_2$ ,  $AlF_3$ ,  $NaF$ ,  $Pr^{3+}$  及  $Yb^{3+}$  的摩尔比为 48 : 16 : 5 : 1 : 25 : 6 : 2；

步骤二、将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 1000℃ 下灼烧 3 小时，之后冷却到 250℃，再保温 2 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镨镱共掺杂氟硼酸盐玻璃上转换发光材料。

2. 根据权利要求 1 所述的镨镱共掺杂氟硼酸盐玻璃上转换发光材料的制备方法，其特征在于，步骤二中将粉体在刚玉钵体中研磨 60 分钟。

# 镥镱共掺杂氟硼酸盐玻璃上转换发光材料、制备方法及其应用

## 【技术领域】

[0001] 本发明涉及一种镥镱共掺杂氟硼酸盐玻璃上转换发光材料、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镥镱共掺杂氟硼酸盐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镥镱共掺杂氟硼酸盐玻璃上转换发光材料、制备方法及使用该镥镱共掺杂氟硼酸盐玻璃上转换发光材料的有机发光二极管。

[0005] 一种镥镱共掺杂氟硼酸盐玻璃上转换发光材料，其化学式为  $H_3BO_3-BaF_2-PbF_2-ZnF_2-AlF_3-NaF:Pr^{3+}, Yb^{3+}$ ，其中  $H_3BO_3$ ,  $BaF_2$ ,  $PbF_2$ ,  $ZnF_2$ ,  $AlF_3$ ,  $NaF$ ,  $Pr^{3+}$  及  $Yb^{3+}$  的摩尔比为  $48 \sim 55 : 16 \sim 24 : 1 \sim 5 : 1 \sim 5 : 1 \sim 8 : 15 \sim 25 : 1 \sim 6 : 2 \sim 10$ 。

[0006] 在优选的实施例中， $H_3BO_3$ ,  $BaF_2$ ,  $PbF_2$ ,  $ZnF_2$ ,  $AlF_3$ ,  $NaF$ ,  $Pr^{3+}$  及  $Yb^{3+}$  的摩尔比为  $53 : 20 : 2 : 2 : 3 : 19 : 2 : 6$ 。

[0007] 一种镥镱共掺杂氟硼酸盐玻璃上转换发光材料的制备方法，包括以下步骤：步骤一、根据  $H_3BO_3-BaF_2-PbF_2-ZnF_2-AlF_3-NaF:Pr^{3+}, Yb^{3+}$  各元素的化学计量比称取  $H_3BO_3$ ,  $BaF_2$ ,  $PbF_2$ ,  $ZnF_2$ ,  $AlF_3$ ,  $NaF$ ,  $Pr_2O_3$  和  $Yb_2O_3$  粉体，其中  $H_3BO_3$ ,  $BaF_2$ ,  $PbF_2$ ,  $ZnF_2$ ,  $AlF_3$ ,  $NaF$ ,  $Pr^{3+}$  及  $Yb^{3+}$  的摩尔比为  $48 \sim 55 : 16 \sim 24 : 1 \sim 5 : 1 \sim 5 : 1 \sim 8 : 15 \sim 25 : 1 \sim 6 : 2 \sim 10$ ；步骤二、将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  $\sim 5$  小时，之后冷却得到镥镱共掺杂氟硼酸盐玻璃上转换发光材料。

[0008] 在优选的实施例中， $H_3BO_3$ ,  $BaF_2$ ,  $PbF_2$ ,  $ZnF_2$ ,  $AlF_3$ ,  $NaF$ ,  $Pr^{3+}$  及  $Yb^{3+}$  的摩尔比为  $53 : 20 : 2 : 2 : 3 : 19 : 2 : 6$ 。

[0009] 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  $\sim 60$  分钟。

[0010] 在优选的实施例中，步骤三种将所述前驱体在  $950^{\circ}C$  下灼烧  $3$  小时。

[0011] 在优选的实施例中，步骤三中将所述前驱体在  $950^{\circ}C$  下灼烧  $3$  小时，之后冷却到  $250^{\circ}C$ ，再保温  $2$  小时得到镥镱共掺杂氟硼酸盐玻璃上转换发光材料。

[0012] 在优选的实施例中，步骤三中所述前驱体在  $800^{\circ}C \sim 1000^{\circ}C$  下灼烧  $0.5$  小时  $\sim 5$

小时,之后冷却到 100℃~500℃,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。

[0013] 在优选的实施例中,步骤二中,将步骤一中称取的粉体研磨得到混合均匀的前驱体。

[0014] 一种有机发光二极管,该有机发光二极管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镥镱共掺杂氟硼酸盐玻璃上转换发光材料,该镥镱共掺杂氟硼酸盐玻璃上转换发光材料的化学式为  $H_3BO_3-BaF_2-PbF_2-ZnF_2-AlF_3-NaF:Pr^{3+}, Yb^{3+}$ , 其中  $H_3BO_3, BaF_2, PbF_2, ZnF_2, AlF_3, NaF, Pr^{3+}$  及  $Yb^{3+}$  的摩尔比为 48~55 : 16~24 : 1~5 : 1~5 : 1~8 : 15~25 : 1~6 : 2~10。

[0015] 上述镥镱共掺杂氟硼酸盐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;制备的镥镱共掺杂氟硼酸盐玻璃上转换发光材料的光致发光光谱中,镥镱共掺杂氟硼酸盐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  $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$  的跃迁辐射形成发光峰,可以作为蓝光发光材料。

## 【附图说明】

[0016] 图 1 为一实施方式的有机发光二极管的结构示意图。

[0017] 图 2 为实施例 1 制备的镥镱共掺杂氟硼酸盐玻璃上转换发光材料的光致发光谱图。

## 【具体实施方式】

[0018] 下面结合附图和具体实施例对镥镱共掺杂氟硼酸盐玻璃上转换发光材料及其制备方法进一步阐明。

[0019] 一实施方式的镥镱共掺杂氟硼酸盐玻璃上转换发光材料,其化学式为  $H_3BO_3-BaF_2-PbF_2-ZnF_2-AlF_3-NaF:Pr^{3+}, Yb^{3+}$ , 其中  $H_3BO_3, BaF_2, PbF_2, ZnF_2, AlF_3, NaF, Pr^{3+}$  及  $Yb^{3+}$  的摩尔比为 48~55 : 16~24 : 1~5 : 1~5 : 1~8 : 15~25 : 1~6 : 2~10。

[0020] 优 选 的,  $H_3BO_3, BaF_2, PbF_2, ZnF_2, AlF_3, NaF, Pr^{3+}$  及  $Yb^{3+}$  的 摩 尔 比 为 53 : 20 : 2 : 2 : 3 : 19 : 2 : 6。

[0021] 该镥镱共掺杂氟硼酸盐玻璃上转换发光材料的光致发光光谱中,镥镱共掺杂氟硼酸盐玻璃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,  $Yb^{3+}$  离子吸收辐射能量,向  $Pr^{3+}$  离子激发到  $^3P_0$  激发态,然后向  $^3H_4$  能态跃迁就发出 483nm 的蓝光,可以作为蓝光发光材料。

[0022] 上述镥镱共掺杂氟硼酸盐玻璃上转换发光材料的制备方法,包括以下步骤:

[0023] 步骤 S11、根据  $H_3BO_3-BaF_2-PbF_2-ZnF_2-AlF_3-NaF:Pr^{3+}, Yb^{3+}$  各元素的化学计量比称取  $H_3BO_3, BaF_2, PbF_2, ZnF_2, AlF_3, NaF, Pr_2O_3$  和  $Yb_2O_3$  粉体,其中  $H_3BO_3, BaF_2, PbF_2, ZnF_2, AlF_3, NaF, Pr^{3+}$  及  $Yb^{3+}$  的摩尔比为 48~55 : 16~24 : 1~5 : 1~5 : 1~8 : 15~25 : 1~6 : 2~10。

[0024] 该步骤中,优选的,  $H_3BO_3, BaF_2, PbF_2, ZnF_2, AlF_3, NaF, Pr^{3+}$  及  $Yb^{3+}$  的摩尔比为 53 : 20 : 2 : 2 : 3 : 19 : 2 : 6。

[0025] 步骤 S13、将步骤 S11 中称取的粉体混合均匀得到前驱体。

[0026] 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。

[0027] 步骤 S15、将前驱体在 800℃~1000℃下灼烧 0.5 小时~5 小时,之后冷却得到镨镱共掺杂氟硼酸盐玻璃上转换发光材料。

[0028] 优选的,前驱体在 950℃下灼烧 3 小时。

[0029] 优选的,在 800℃~1000℃下灼烧 0.5 小时~5 小时后冷却到 250℃,再保温 2 小时。

[0030] 优选的,前驱体放入马弗炉在 800℃~1000℃下灼烧 0.5 小时~5 小时,之后冷却到 100℃~500℃,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镨镱共掺杂氟硼酸盐玻璃上转换发光材料。

[0031] 上述镨镱共掺杂氟硼酸盐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;制备的镨镱共掺杂氟硼酸盐玻璃上转换发光材料的光致发光光谱中,镨镱共掺杂氟硼酸盐玻璃上转换发光材料的激发波长为 578nm,在 483nm 波长区由  $\text{Pr}^{3+}$  离子  ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$  的跃迁辐射形成发光峰,可以作为蓝光发光材料。

[0032] 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 中分散有镨镱共掺杂氟硼酸盐玻璃上转换发光材料 6,镨镱共掺杂氟硼酸盐玻璃上转换发光材料的化学式为  $\text{H}_3\text{BO}_3-\text{BaF}_2-\text{PbF}_2-\text{ZnF}_2-\text{AlF}_3-\text{NaF}:\text{Pr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ ,其中  $\text{H}_3\text{BO}_3, \text{BaF}_2, \text{PbF}_2, \text{ZnF}_2, \text{AlF}_3, \text{NaF}, \text{Pr}^{3+}$  及  $\text{Yb}^{3+}$  的摩尔比为 48 ~ 55 : 16 ~ 24 : 1 ~ 5 : 1 ~ 5 : 1 ~ 8 : 15 ~ 25 : 1 ~ 6 : 2 ~ 10。

[0033] 有机发光二极管 100 的透明封装层 5 中分散有镨镱共掺杂氟硼酸盐玻璃上转换发光材料,镨镱共掺杂氟硼酸盐玻璃上转换发光材料的激发波长为 578nm,在 483nm 波长区由  $\text{Pr}^{3+}$  离子  ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$  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发白光的有机发光二极管。

[0034] 下面为具体实施例。

[0035] 实施例 1

[0036] 选用纯度为 99.99% 的粉体,  $\text{H}_3\text{BO}_3, \text{BaF}_2, \text{PbF}_2, \text{ZnF}_2, \text{AlF}_3, \text{NaF}, \text{Pr}_2\text{O}_3$  和  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  粉体,其摩尔比为 53 : 20 : 2 : 2 : 3 : 19 : 1 : 3。在刚玉研钵中研磨 40 分钟使其均匀混合,然后在 950℃下灼烧 3 小时。然后冷却到 250℃保温 2 小时,再自然冷却到室温取出块体产物,并将其粉碎,得到化学通式为  $0.53\text{H}_3\text{BO}_3-0.2\text{BaF}_2-0.02\text{PbF}_2-0.02\text{ZnF}_2-0.03\text{AlF}_3-0.19\text{NaF}:0.02\text{Pr}^{3+}, 0.06\text{Yb}^{3+}$  的上转换荧光粉。

[0037] 请参阅图 2,图 2 所示为得到的镨镱共掺杂氟硼酸盐玻璃上转换发光材料及不掺杂镱的样品(化学通式为  $0.53\text{H}_3\text{BO}_3-0.2\text{BaF}_2-0.02\text{PbF}_2-0.02\text{ZnF}_2-0.03\text{AlF}_3-0.19\text{NaF}:0.02\text{Pr}^{3+}$ )的光致发光光谱图。由图 2 可以看出,本实施例得到的镨镱共掺杂氟硼酸盐玻璃上转换发光材料的激发波长为 578nm,在 483nm 波长区由  $\text{Pr}^{3+}$  离子  ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$  的跃迁辐射形成发光峰,该镨镱共掺杂氟硼酸盐玻璃上转换发光材料可作为蓝光发光材料。

[0038] 实施例 2

[0039] 选用纯度为 99.99% 的粉体,  $\text{H}_3\text{BO}_3, \text{BaF}_2, \text{PbF}_2, \text{ZnF}_2, \text{AlF}_3, \text{NaF}, \text{Pr}_2\text{O}_3$  和  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  粉体,其摩尔比为 48 : 17.5 : 1 : 5 : 8 : 15 : 0.5 : 5。在刚玉研钵中研磨 20 分钟使其均

匀混合,然后在800℃下灼烧3小时。然后冷却到250℃保温2小时,再自然冷却到室温取出块体产物,并将其粉碎,得到化学通式为 $0.48\text{H}_3\text{BO}_3-0.175\text{BaF}_2-0.01\text{PbF}_2-0.05\text{ZnF}_2-0.08\text{AlF}_3-0.15\text{NaF}:0.01\text{Pr}^{3+}, 0.1\text{Yb}^{3+}$ 的上转换荧光粉。

[0040] 实施例3

[0041] 选用纯度为99.99%的粉体, $\text{H}_3\text{BO}_3$ , $\text{BaF}_2$ , $\text{PbF}_2$ , $\text{ZnF}_2$ , $\text{AlF}_3$ , $\text{NaF}$ , $\text{Pr}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 粉体,其摩尔比为48:16:5:1:1:25:3:1。在刚玉研钵中研磨60分钟使其均匀混合,然后在1000℃下灼烧3小时。然后冷却到250℃保温2小时,再自然冷却到室温取出块体产物,并将其粉碎,得到化学通式为 $0.48\text{H}_3\text{BO}_3-0.16\text{BaF}_2-0.05\text{PbF}_2-0.01\text{ZnF}_2-0.01\text{AlF}_3-0.25\text{NaF}:0.06\text{Pr}^{3+}, 0.02\text{Yb}^{3+}$ 的上转换荧光粉。

[0042] 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

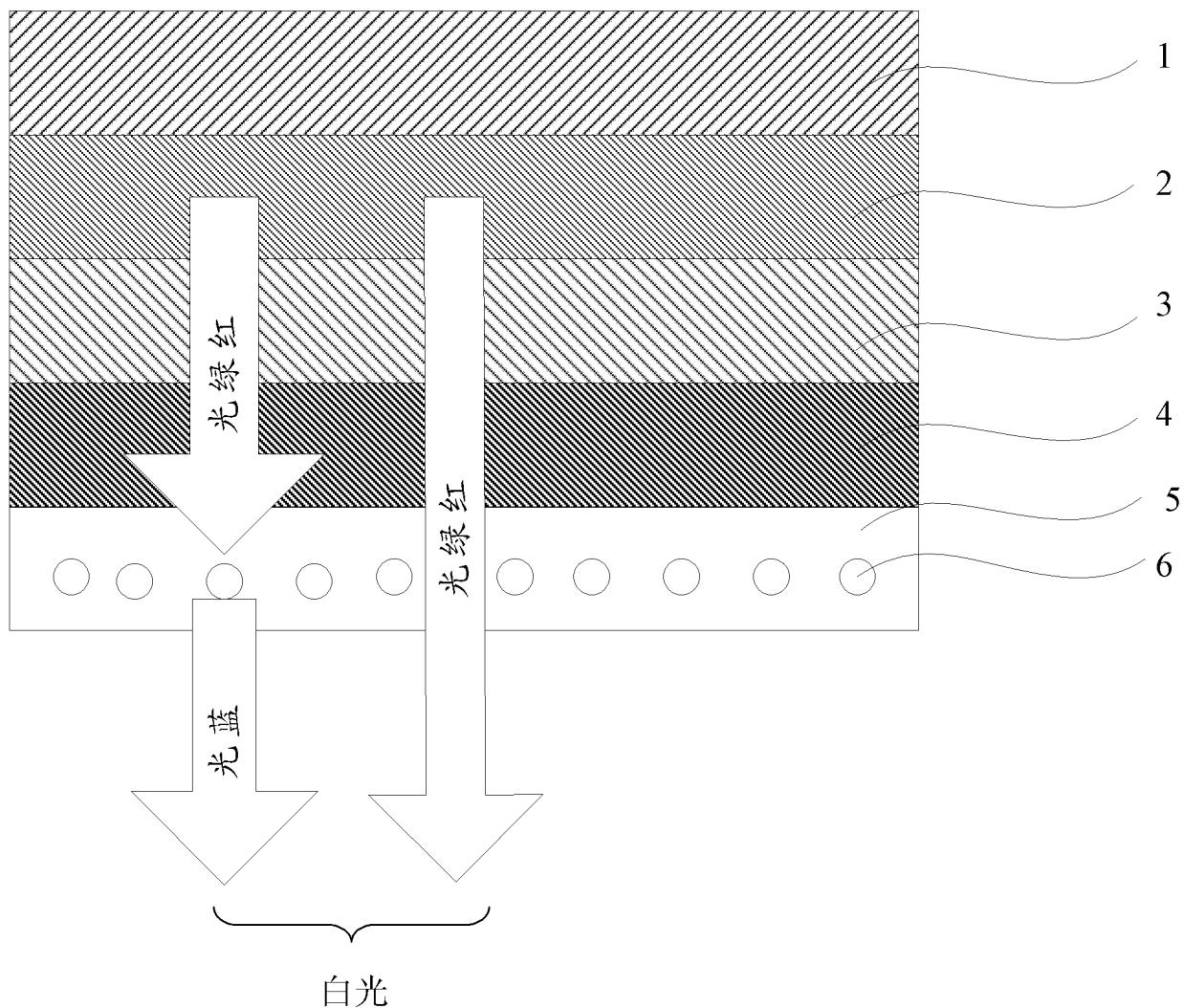
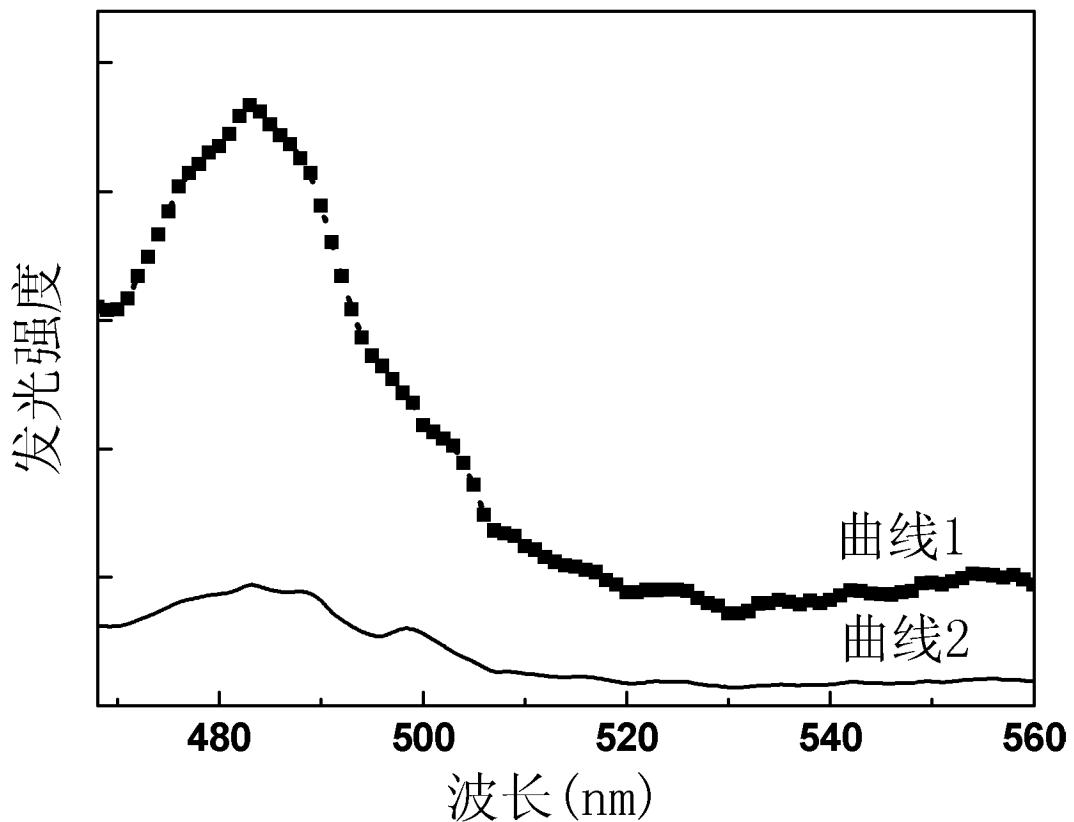


图 1



专利名称(译)	镨镱共掺杂氟硼酸盐玻璃上转换发光材料、制备方法及其应用		
公开(公告)号	<a href="#">CN103045243B</a>	公开(公告)日	2015-05-06
申请号	CN201110316222.0	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 冯小明		
发明人	周明杰 王平 陈吉星 冯小明		
IPC分类号	C09K11/66 H01L51/54		
代理人(译)	何平		
其他公开文献	<a href="#">CN103045243A</a>		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">Sipo</a>		

### 摘要(译)

一种镨镱共掺杂氟硼酸盐玻璃上转换发光材料，其化学式为H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-BaF<sub>2</sub>-PbF<sub>2</sub>-ZnF<sub>2</sub>-AlF<sub>3</sub>-NaF:Pr<sup>3+</sup>，Yb<sup>3+</sup>，其中H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>，BaF<sub>2</sub>，PbF<sub>2</sub>，ZnF<sub>2</sub>，AlF<sub>3</sub>，NaF，Pr<sup>3+</sup>及Yb<sup>3+</sup>的摩尔比为48~55:16~24:1~5:1~8:15~25:1~6:2~10。该镨镱共掺杂氟硼酸盐玻璃上转换发光材料的光致发光光谱中，镨镱共掺杂氟硼酸盐玻璃上转换发光材料的激发波长为578nm，在483nm波长区由Pr<sup>3+</sup>离子3P0→3H4的跃迁辐射形成发光峰，可以作为蓝光发光材料。本发明还提供该镨镱共掺杂氟硼酸盐玻璃上转换发光材料的制备方法及使用该镨镱共掺杂氟硼酸盐玻璃上转换发光材料的有机发光二极管。

