



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103421491 B

(45) 授权公告日 2016. 04. 13

(21) 申请号 201210149003. 2

(22) 申请日 2012. 05. 14

(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 钟铁涛

(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 生启

(51) Int. Cl.

G09K 11/64(2006. 01)

H01L 51/50(2006. 01)

H01L 51/54(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 102505142 A, 2012. 06. 20,

CN 101402861 A, 2009. 04. 08,

CN 101418217 A, 2009. 04. 29,

JP 2007077280 A, 2007. 03. 29,

CN 101538467 A, 2009. 09. 23,

CN 101735810 A, 2010. 06. 16,

CN 101851507 A, 2010. 10. 06,

CN 102174323 A, 2011. 09. 07,

Huijuan Liang et al.. Upconversion
luminescence in Yb³⁺/Tb³⁺-codoped
monodisperse NaYF₄ nanocrystals. 《Optics
Communications》. 2009, 第 282 卷

G. M. Salley et al.. Luminescence
upconversion mechanisms in Yb³⁺-Tb³⁺
systems. 《Journal of Luminescence》. 2001, 第
94-95 卷

C. H. Yang et al.. Cooperative Energy
Transfer and Frequency Upconversion in
Yb³⁺-Tb³⁺ and Nd³⁺-Yb³⁺-Tb³⁺ Codoped
GdAl₃(BO₃)₄ Phosphors. 《J. Fluoresc. 》. 2007,
第 17 卷

审查员 周劭聪

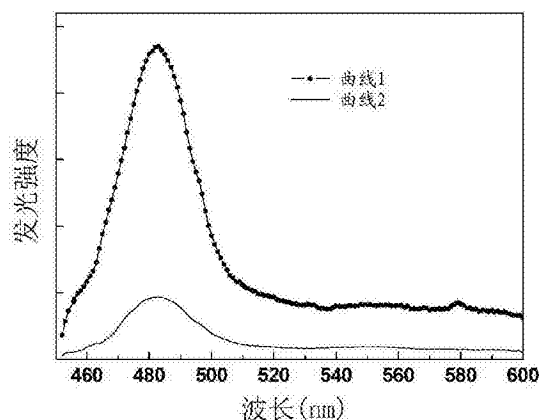
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

铽镱共掺杂七铝酸十二钙基上转换发光材
料、制备方法及有机发光二极管

(57) 摘要

一种铽镱共掺杂七铝酸十二钙基上转换发光材料,其化学式为 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Tb}^{3+} \cdot y\text{Yb}^{3+}$, 其中 $0.01 \leq x \leq 0.05, 0.01 \leq y \leq 0.1$ 。该铽镱共掺杂七铝酸十二钙基上转换发光材料的光致发光光谱中,铽镱共掺杂七铝酸十二钙基上转换发光材料的激发波长为 980nm,在 485nm 波长区由 Tb³⁺ 离子 $^5\text{D}^{4-7}\text{H}_6$ 的跃迁辐射形成发光峰,可以作为蓝光发光材料。本发明还提供该铽镱共掺杂七铝酸十二钙基上转换发光材料的制备方法和使用该铽镱共掺杂七铝酸十二钙基上转换发光材料的有机发光二极管。



1. 一种铽镱共掺杂七铝酸十二钙基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 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 : x\text{Tb}^{3+}, y\text{Yb}^{3+}$ 各元素的化学计量比称取 CaO , Al_2O_3 , Tb_2O_3 和 Yb_2O_3 粉体,其中 $0.01 \leq x \leq 0.05$, $0.01 \leq y \leq 0.1$;

步骤二、将所述步骤一中称取的粉体在刚玉钵中研磨20分钟~60分钟混合均匀得到前驱体;

步骤三、将所述前驱体在 $800^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 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 $100^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$,再保温0.5小时~3小时,冷却到室温,得到化学通式为 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 : x\text{Tb}^{3+}, y\text{Yb}^{3+}$ 的铽镱共掺杂七铝酸十二钙基上转换发光材料。

2. 根据权利要求1所述的铽镱共掺杂七铝酸十二钙基上转换发光材料的制备方法,其特征在于, x 为0.03, y 为0.05。

3. 根据权利要求1所述的铽镱共掺杂七铝酸十二钙基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°C 下灼烧3小时。

4. 根据权利要求1所述的铽镱共掺杂七铝酸十二钙基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°C ,保温时间为2小时。

铽镱共掺杂七铝酸十二钙基上转换发光材料、制备方法及其有机发光二极管

技术领域

[0001] 本发明涉及一种铽镱共掺杂七铝酸十二钙基上转换发光材料、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镱共掺杂七铝酸十二钙基上转换发光材料,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镱共掺杂七铝酸十二钙基上转换发光材料、制备方法及使用该铽镱共掺杂七铝酸十二钙基上转换发光材料的有机发光二极管。

[0005] 一种铽镱共掺杂七铝酸十二钙基上转换发光材料,其化学式为 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 : x\text{Tb}^{3+}, y\text{Yb}^{3+}$,其中 $0.01 \leq x \leq 0.05, 0.01 \leq y \leq 0.1$ 。

[0006] 在其中一个实施例中,所述x为0.03,y为0.05。

[0007] 步骤一、根据 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 : x\text{Tb}^{3+}, y\text{Yb}^{3+}$ 各元素的化学计量比称取CaO, Al_2O_3 , Tb_2O_3 和 Yb_2O_3 粉体,其中 $0.01 \leq x \leq 0.05, 0.01 \leq y \leq 0.1$;

[0008] 步骤二、将所述步骤一中称取的粉体混合均匀得到前驱体;

[0009] 步骤三、将所述步骤二中的前驱体在 $800^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 下灼烧0.5小时~5小时,

[0010] 步骤四、将所述步骤三中处理后的前驱体冷却到 $100^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$,再保温0.5小时~3小时,冷却到室温,得到化学通式为 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 : x\text{Tb}^{3+}, y\text{Yb}^{3+}$ 的铽镱共掺杂七铝酸十二钙基上转换发光材料。

[0011] 在其中一个实施例中,所述x为0.03,y为0.05。

[0012] 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。

[0013] 在其中一个实施例中,步骤三中将所述前驱体在 950°C 下灼烧3小时。

[0014] 在其中一个实施例中,步骤四中的冷却温度为 250°C ,保温时间为2小时。

[0015] 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铽镱共掺杂七铝酸十二钙基上转换发光材料,所述铽镱共掺杂七铝酸十二钙基上转换发光材料的化学式为 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 : x\text{Tb}^{3+}, y\text{Yb}^{3+}$,其

中 $0.01 \leq x \leq 0.05, 0.01 \leq y \leq 0.1$ 。

[0016] 在其中一个实施例中, x 为0.03, y 为0.05。

[0017] 上述铽镱共掺杂七铝酸十二钙基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;制备的铽镱共掺杂七铝酸十二钙基上转换发光材料的光致发光光谱中,铽镱共掺杂七铝酸十二钙基上转换发光材料的激发波长为980nm,在485nm波长区由 Tb^{3+} 离子 $^5D_4 \rightarrow ^7H_6$ 的跃迁辐射形成发光峰,可以作为蓝光发光材料。

附图说明

[0018] 图1为一实施方式的有机发光二极管的结构示意图。

[0019] 图2为实施例1制备的铽镱共掺杂七铝酸十二钙基上转换发光材料的光致发光光谱图。

[0020] 图3为实施例1制备的铽镱共掺杂七铝酸十二钙基上转换发光材料的XRD谱图。

[0021] 图4为实施例1制备的透明封装层中掺杂有铽镱共掺杂七铝酸十二钙基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

[0022] 下面结合附图和具体实施例对铽镱共掺杂七铝酸十二钙基上转换发光材料及其制备方法进一步阐明。

[0023] 一实施方式的铽镱共掺杂七铝酸十二钙基上转换发光材料,其化学式为 $12CaO \cdot 7Al_2O_3 : xTb^{3+}, yYb^{3+}$,其中 $0.01 \leq x \leq 0.05, 0.01 \leq y \leq 0.1$ 。

[0024] 优选的, x 为0.03, y 为0.05。

[0025] 该铽镱共掺杂七铝酸十二钙基上转换发光材料的光致发光光谱中,铽镱共掺杂七铝酸十二钙基上转换发光材料的激发波长为980nm,当材料受到长波长(如598nm)的辐射的时候, Yb^{3+} 离子吸收该光照的能量,然后传递给 Tb^{3+} 离子。此时 Tb^{3+} 离子就处于了 5D_4 激发态,然后向 7H_6 跃迁,就发出485nm的蓝光,可以作为蓝光发光材料。

[0026] 上述铽镱共掺杂七铝酸十二钙基上转换发光材料的制备方法,包括以下步骤:

[0027] 步骤S11、根据 $12CaO \cdot 7Al_2O_3 : xTb^{3+}, yYb^{3+}$ 各元素的化学计量比称取 CaO, Al_2O_3, Tb_2O_3 和 Yb_2O_3 粉体,其中 $0.01 \leq x \leq 0.05, 0.01 \leq y \leq 0.1$ 。

[0028] 该步骤中,优选的, x 为0.03, y 为0.05。

[0029] 步骤S13、将步骤S11中称取的粉体混合均匀得到前驱体。

[0030] 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。

[0031] 步骤S15、将前驱体在 $800^\circ C \sim 1000^\circ C$ 下灼烧0.5小时~5小时,

[0032] 优选的,前驱体在 $900^\circ C$ 下灼烧3小时。

[0033] 步骤S17、将步骤S15中处理后的前驱体之后冷却到 $100^\circ C \sim 500^\circ C$,再保温0.5小时~3小时,冷却到室温,得到化学通式为 $12CaO \cdot 7Al_2O_3 : xTb^{3+}, yYb^{3+}$ 的铽镱共掺杂七铝酸十二钙基上转换发光材料。

[0034] 优选的,将步骤S15中处理后的前驱体冷却到 $250^\circ C$,再保温2小时。

[0035] 上述铽镱共掺杂七铝酸十二钙基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;制备的铽镱共掺杂七铝酸十二钙基上转换发光材料的光致发光光谱中,铽镱共掺杂七铝酸十二钙基上转换发光材料的激发波长为980nm,在485nm波长区由 Tb^{3+} 离子 $^5D_4 \rightarrow ^7H_6$ 的跃迁辐射形成发光峰,可以作为蓝光发光材料。

[0036] 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中分散有铽镱共掺杂七铝酸十二钙基上转换发光材料6,铽镱共掺杂七铝酸十二钙基上转换发光材料的化学式为 $12CaO \cdot 7Al_2O_3 : xTb^{3+}, yYb^{3+}$,其中 $0.01 \leq x \leq 0.05, 0.01 \leq y \leq 0.1$,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中分散有铽镱共掺杂七铝酸十二钙基上转换发光材料6发出蓝色光,最后红绿蓝三色就混成白光。

[0037] 下面为具体实施例。

[0038] 实施例1

[0039] 选用纯度为99.99%的粉体, CaO, Al_2O_3, Tb_2O_3 和 Yb_2O_3 粉体,各组份的摩尔数为1.2mmol,0.7mmol,0.0015mmol,0.0025mmol,在刚玉研钵中研磨40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 $12CaO \cdot 7Al_2O_3 : 0.03Tb^{3+}, 0.05Yb^{3+}$ 上转换荧光粉。

[0040] 请参阅图2,图2所示为得到的铽镱共掺杂七铝酸十二钙基上转换发光材料(曲线1)及不掺杂铽的样品(曲线2)($12CaO \cdot 7Al_2O_3 : 0.03Tb^{3+}$)的光致发光光谱图。由图2可以看出,本实施例得到的铽镱共掺杂七铝酸十二钙基上转换发光材料的激发波长为980nm,在485nm波长区由 Tb^{3+} 离子 $^5D_4 \rightarrow ^7H_6$ 的跃迁辐射形成发光峰,而未掺杂的曲线相对发光强度较低,对比附图可以看出,有 Yb^{3+} 共激活的样品的发光强度明显得到提高,该铽镱共掺杂七铝酸十二钙基上转换发光材料可作为蓝光发光材料。

[0041] 请参阅图3,图3中曲线为实施1制备的铽镱共掺杂七铝酸十二钙基上转换发光材料的XRD曲线,测试对照标准PDF卡片。图中可看出本方法得到的产物具有体心立方七铝酸十二钙的晶体结构,而且没有其它杂相出现,说明该制备方法得到的产品具有良好的结晶质量。

[0042] 请参阅图4,图4曲线1为透明封装层中掺杂有铽镱共掺杂七铝酸十二钙基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铽镱共掺杂七铝酸十二钙基上转换发光材料料的对比。图中可看出,掺杂有铽镱共掺杂七铝酸十二钙基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,混成白光。

[0043] 实施例2

[0044] 选用纯度为99.99%的粉体, CaO, Al_2O_3, Tb_2O_3 和 Yb_2O_3 粉体,各组份的摩尔数为1.2mmol,0.7mmol,0.0005mmol,0.0005mmol,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0.5小时,然后冷却到100℃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 $12CaO \cdot 7Al_2O_3 : 0.01Tb^{3+}, 0.01Yb^{3+}$ 的上转换荧光粉。

[0045] 实施例3

[0046] 选用纯度为99.99%的粉体, CaO, Al_2O_3, Tb_2O_3 和 Yb_2O_3 粉体,各组份的摩尔数为1.2mmol,0.7mmol,0.0025mmol,0.005mmol,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 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3:0.05\text{Tb}^{3+},0.1\text{Yb}^{3+}$ 的上转换荧光粉。

[0047] 实施例4

[0048] 选用纯度为99.99%的粉体, CaO , Al_2O_3 , Tb_2O_3 和 Yb_2O_3 粉体,各组份的摩尔数为 1.2mmol , 0.7mmol , 0.002mmol , 0.003mmol ,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°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 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3:0.04\text{Tb}^{3+},0.06\text{Yb}^{3+}$ 的上转换荧光粉。

[0049] 实施例5

[0050] 选用纯度为99.99%的粉体, CaO , Al_2O_3 , Tb_2O_3 和 Yb_2O_3 粉体,各组份的摩尔数为 1.2mmol , 0.7mmol , 0.001mmol , 0.0035mmol ,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°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 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3:0.02\text{Tb}^{3+},0.07\text{Yb}^{3+}$ 的上转换荧光粉。

[0051] 实施例6

[0052] 选用纯度为99.99%的粉体, CaO , Al_2O_3 , Tb_2O_3 和 Yb_2O_3 粉体,各组份的摩尔数为 1.2mmol , 0.7mmol , 0.0015mmol , 0.004mmol ,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°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 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3:0.03\text{Tb}^{3+},0.08\text{Yb}^{3+}$ 的上转换荧光粉。

[0053] 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

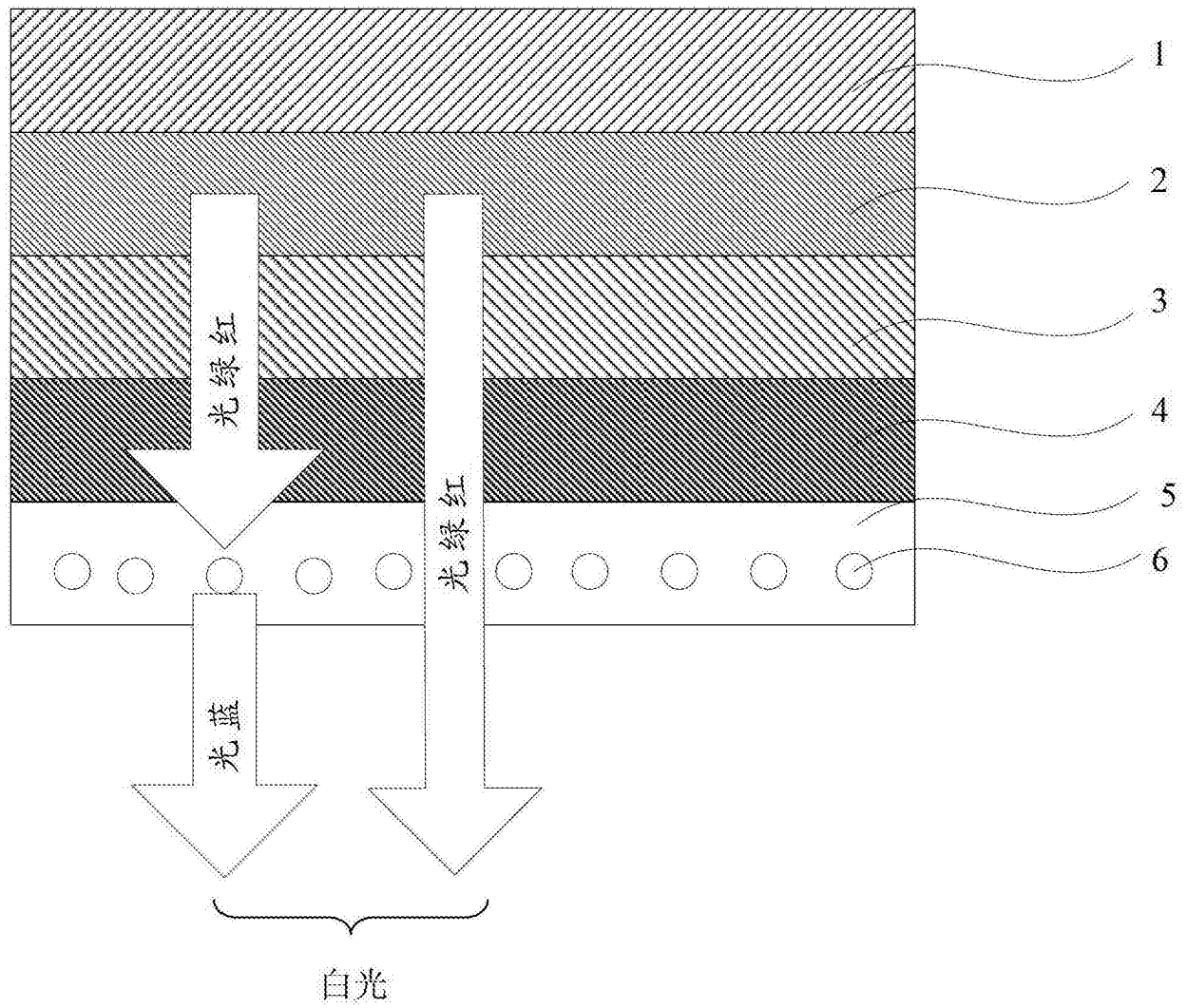


图1

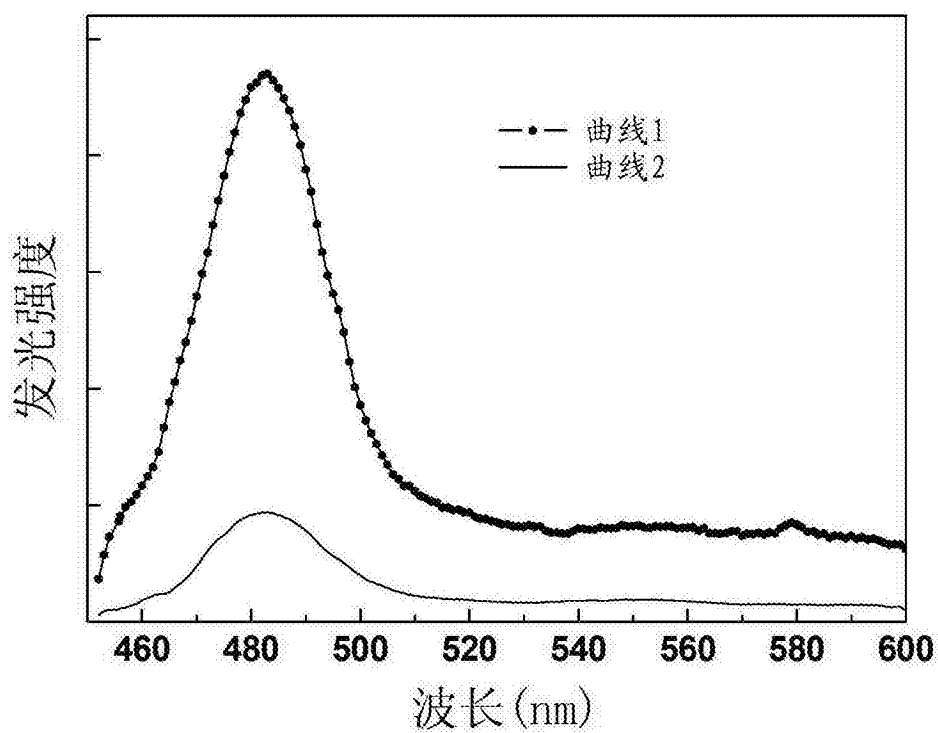


图2

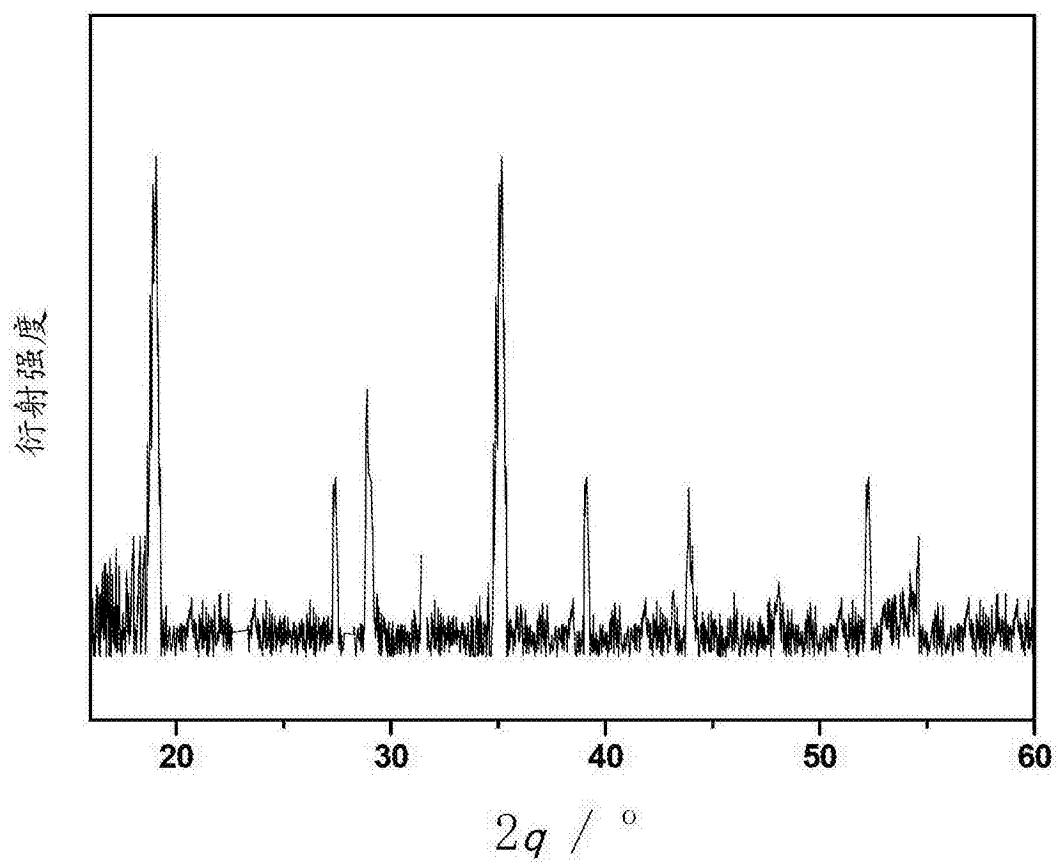


图3

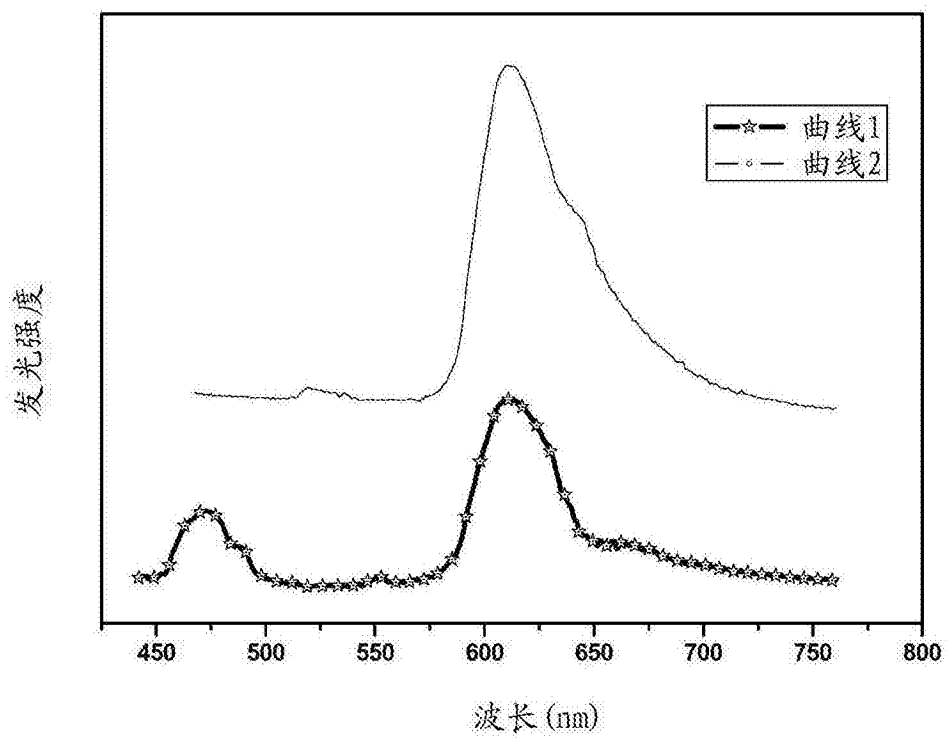


图4

专利名称(译)	铽镱共掺杂七铝酸十二钙基上转换发光材料、制备方法及其有机发光二极管		
公开(公告)号	CN103421491B	公开(公告)日	2016-04-13
申请号	CN201210149003.2	申请日	2012-05-14
[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 H01L51/50 H01L51/54		
代理人(译)	何平		
其他公开文献	CN103421491A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种铽镱共掺杂七铝酸十二钙基上转换发光材料，其化学式为 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 : x\text{Tb}^{3+}, y\text{Yb}^{3+}$ ，其中 $0.01 \leq x \leq 0.05$ ， $0.01 \leq y \leq 0.1$ 。该铽镱共掺杂七铝酸十二钙基上转换发光材料的光致发光光谱中，铽镱共掺杂七铝酸十二钙基上转换发光材料的激发波长为980nm，在485nm波长区由 Tb^{3+} 离子 $5\text{D}_4 \rightarrow 7\text{H}_6$ 的跃迁辐射形成发光峰，可以作为蓝光发光材料。本发明还提供该铽镱共掺杂七铝酸十二钙基上转换发光材料的制备方法及使用该铽镱共掺杂七铝酸十二钙基上转换发光材料的有机发光二极管。

