



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103045246 B

(45) 授权公告日 2014. 11. 05

(21) 申请号 201110316227. 3

(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 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

(51) Int. Cl.

C09K 11/67(2006. 01)

H01L 51/54(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1903979 A, 2007. 01. 31, 全文.

CN 101269960 A, 2008. 09. 24, 全文.

US 3979322 A, 1976. 09. 07, 全文.

CN 102142521 A, 2011. 08. 03, 全文.

A. Rzepka 等. Growth and

characterization of Nd, Yb - yttrium oxide

nanopowders obtained by sol-gel method.

《Cryst. Res. Technol. 》. 2007, 第 42 卷 (第 12 期), 1314-1319.

杨志萍等. ZBLAN 玻璃中 Nd³⁺, Tm³⁺, Yb³⁺ 的上转换发光特性. 《光谱学与光谱分析》. 2009, 第 29 卷 (第 6 期),

Iko Hyppäl

nen 等. Defect Structure and

Up-conversion Luminescence Properties

of ZrO₂:Yb³⁺, Er³⁺ Nanomaterials. 《J.

Fluoresc. 》. 2008, 第 18 卷

审查员 周劼聪

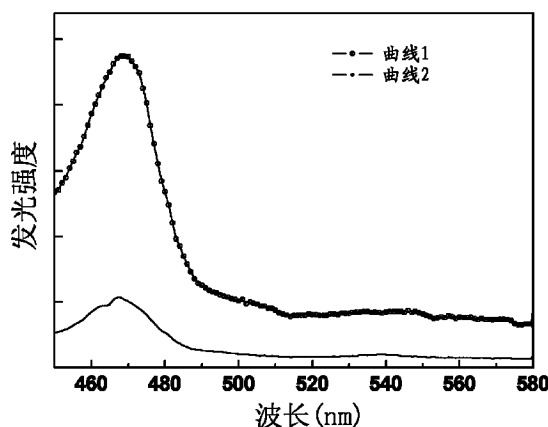
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54) 发明名称

钕镱共掺杂氧化锆上转换发光材料、制备方法及其应用

(57) 摘要

一种钕镱共掺杂氧化锆上转换发光材料, 其化学式为 ZrO₂:xYb³⁺, yNd³⁺, 其中 0. 01 ≤ x ≤ 0. 1, 0. 004 ≤ y ≤ 0. 06。该钕镱共掺杂氧化锆上转换发光材料的光致发光光谱中, 钕镱共掺杂氧化锆上转换发光材料的激发波长为 586nm, 在 469nm 波长区由 Nd³⁺ 离子 ²P_{3/2} → ⁴I_{15/2} 的跃迁辐射形成发光峰, 可以作为蓝光发光材料。本发明还提供该钕镱共掺杂氧化锆上转换发光材料的制备方法及使用该钕镱共掺杂氧化锆上转换发光材料的有机发光二极管。



1. 一种上转换发光材料,其特征在于:所述上转换发光材料为铈铈共掺杂氧化锆上转换发光材料,其化学式为 $\text{ZrO}_2 : x\text{Yb}^{3+}, y\text{Nd}^{3+}$, 其中 $0.01 \leq x \leq 0.1, 0.004 \leq y \leq 0.06$ 。

2. 根据权利要求1所述的上转换发光材料,其特征在于, x 为 0.06, y 为 0.02。

3. 一种上转换发光材料的制备方法,其特征在于,所述上转换发光材料为铈铈共掺杂氧化锆上转换发光材料,所述上转换发光材料的制备方法包括以下步骤:

步骤一、根据 $\text{ZrO}_2 : x\text{Yb}^{3+}, y\text{Nd}^{3+}$ 各元素的化学计量比称取 ZrO_2 , Yb_2O_3 和 Nd_2O_3 粉体,其中 $0.01 \leq x \leq 0.1, 0.004 \leq y \leq 0.06$;

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 $800^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 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 小时得到铈铈共掺杂氧化锆上转换发光材料。

4. 根据权利要求3所述的上转换发光材料的制备方法,其特征在于, x 为 0.06, y 为 0.02。

5. 根据权利要求3所述的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 20 分钟~60 分钟。

6. 根据权利要求3所述的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 900°C 下灼烧 3 小时。

7. 根据权利要求3所述的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 900°C 下灼烧 3 小时,之后冷却到 200°C ,再保温 2 小时得到铈铈共掺杂氧化锆上转换发光材料。

8. 根据权利要求3所述的上转换发光材料的制备方法,其特征在于,步骤三中所述前驱体在 $800^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 下灼烧 0.5 小时~5 小时,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。

9. 根据权利要求3所述的上转换发光材料的制备方法,其特征在于,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。

10. 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铈铈共掺杂氧化锆上转换发光材料,所述铈铈共掺杂氧化锆上转换发光材料的化学式为 $\text{ZrO}_2 : x\text{Yb}^{3+}, y\text{Nd}^{3+}$, 其中 $0.01 \leq x \leq 0.1, 0.004 \leq y \leq 0.06$ 。

铽共掺杂氧化锆上转换发光材料、制备方法及其应用

【技术领域】

[0001] 本发明涉及一种铽共掺杂氧化锆上转换发光材料、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共掺杂氧化锆上转换发光材料,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共掺杂氧化锆上转换发光材料、制备方法及其使用该铽共掺杂氧化锆上转换发光材料的有机发光二极管。

[0005] 一种铽共掺杂氧化锆上转换发光材料,其化学式为 $ZrO_2:xYb^{3+}, yNd^{3+}$, 其中 $0.01 \leq x \leq 0.1, 0.004 \leq y \leq 0.06$ 。

[0006] 在优选的实施例中, x 为 0.06, y 为 0.02。

[0007] 一种铽共掺杂氧化锆上转换发光材料的制备方法,包括以下步骤:步骤一、根据 $ZrO_2:xYb^{3+}, yNd^{3+}$ 各元素的化学计量比称取 ZrO_2, Yb_2O_3 和 Nd_2O_3 粉体,其中 $0.01 \leq x \leq 0.1, 0.004 \leq y \leq 0.06$;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~5 小时,之后冷却到 $100^{\circ}C \sim 300^{\circ}C$,再保温 0.5 小时~3 小时得到铽共掺杂氧化锆上转换发光材料。

[0008] 在优选的实施例中, x 为 0.06, y 为 0.02。

[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~60 分钟。

[0010] 在优选的实施例中,步骤三中将所述前驱体在 $900^{\circ}C$ 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 $900^{\circ}C$ 下灼烧 3 小时,之后冷却到 $200^{\circ}C$,再保温 2 小时得到铽共掺杂氧化锆上转换发光材料。

[0012] 在优选的实施例中,步骤三中将所述前驱体在 $800^{\circ}C \sim 1000^{\circ}C$ 下灼烧 0.5 小时~5 小时,之后冷却到 $100^{\circ}C \sim 300^{\circ}C$,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。

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

[0014] 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共掺杂氧化锆上转换发光材料,所述铽

铈共掺杂氧化锆上转换发光材料的化学式为 $\text{ZrO}_2:\text{xYb}^{3+}, \text{yNd}^{3+}$, 其中 $0.01 \leq x \leq 0.1$, $0.004 \leq y \leq 0.06$ 。

[0015] 上述铈共掺杂氧化锆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; 制备的铈共掺杂氧化锆上转换发光材料的光致发光光谱中, 铈共掺杂氧化锆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。

【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 制备的铈共掺杂氧化锆上转换发光材料的光致发光光谱图。

[0018] 图 3 为实施例 1 制备的铈共掺杂氧化锆上转换发光材料的 XRD 谱图。

【具体实施方式】

[0019] 下面结合附图和具体实施例对铈共掺杂氧化锆上转换发光材料及其制备方法进一步阐明。

[0020] 一实施方式的铈共掺杂氧化锆上转换发光材料, 其化学式为 $\text{ZrO}_2:\text{xYb}^{3+}, \text{yNd}^{3+}$, 其中 $0.01 \leq x \leq 0.1$, $0.004 \leq y \leq 0.06$ 。

[0021] 优选的, x 为 0.06, y 为 0.02。

[0022] 该铈共掺杂氧化锆上转换发光材料的光致发光光谱中, 铈共掺杂氧化锆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, Yb^{3+} 离子吸收该光照的能量, 然后传递给 Nd^{3+} 离子。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。

[0023] 上述铈共掺杂氧化锆上转换发光材料的制备方法, 包括以下步骤:

[0024] 步骤 S11、根据 $\text{ZrO}_2:\text{xYb}^{3+}, \text{yNd}^{3+}$ 各元素的化学计量比称取 ZrO_2 , Yb_2O_3 和 Nd_2O_3 粉体, 其中 $0.01 \leq x \leq 0.1$, $0.004 \leq y \leq 0.06$ 。

[0025] 该步骤中, 优选的, x 为 0.06, y 为 0.02。

[0026] 可以理解, 该步骤中也可称取 ZrO_2 , Yb_2O_3 和 Nd_2O_3 粉体并混合均匀, 其中 ZrO_2 , Yb_2O_3 和 Nd_2O_3 的摩尔比为 89.6 ~ 93 : 0.5 ~ 5 : 0.2 ~ 3, 优选为 92 : 3 : 1。

[0027] 步骤 S13、将步骤 S11 中称取的粉体混合均匀得到前驱体。

[0028] 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。

[0029] 步骤 S15、将前驱体在 800℃ ~ 1000℃ 下灼烧 0.5 小时 ~ 5 小时, 之后冷却到 100℃ ~ 300℃, 再保温 0.5 小时 ~ 3 小时得到铈共掺杂氧化锆上转换发光材料。

[0030] 优选的, 前驱体在 900℃ 下灼烧 3 小时。

[0031] 优选的, 在 800℃ ~ 1000℃ 下灼烧 0.5 小时 ~ 5 小时后冷却到 200℃, 再保温 2 小时。

[0032] 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℃ ~ 300℃, 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铈共掺杂氧化锆上转换发光材料。

[0033] 上述铈镱共掺杂氧化锆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;制备的铈镱共掺杂氧化锆上转换发光材料的光致发光光谱中,铈镱共掺杂氧化锆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。

[0034] 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 中分散有铈镱共掺杂氧化锆上转换发光材料 6,铈镱共掺杂氧化锆上转换发光材料的化学式为 $\text{ZrO}_2:\text{xYb}^{3+},\text{yNd}^{3+}$,其中 $0.01 \leq x \leq 0.1, 0.004 \leq y \leq 0.06$,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 中分散有铈镱共掺杂氧化锆上转换发光材料 6 发出蓝色光,最后红绿蓝三色就混成白光。

[0035] 下面为具体实施例。

[0036] 实施例 1

[0037] 选用纯度为 99.99% 的粉体, ZrO_2 , Yb_2O_3 和 Nd_2O_3 粉体,其摩尔比为 92 : 3 : 1,在刚玉研钵中研磨 40 分钟使其均匀混合,然后在 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 $\text{Zr}_{0.92}\text{O}_2:0.06\text{Yb}^{3+}, 0.02\text{Nd}^{3+}$ 上转换荧光粉。

[0038] 请参阅图 2,图 2 所示为得到的铈镱共掺杂氧化锆上转换发光材料及不掺杂铈的样品(化学通式为 $\text{Zr}_{0.98}\text{O}_2:0.02\text{Nd}^{3+}$) 的光致发光光谱图。由图 2 可以看出,本实施例得到的铈镱共掺杂氧化锆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,该铈镱共掺杂氧化锆上转换发光材料可作为蓝光发光材料。

[0039] 请参阅图 3,图 3 中曲线为实施 1 制备的铈镱共掺杂氧化锆上转换发光材料的 XRD 曲线,测试对照标准 PDF 卡片。图中,衍射峰所示为单斜二氧化锆和四方的二氧化锆的晶相,没有出现铈镱元素相关的峰,说明两种元素是进入了二氧化锆的晶格。

[0040] 实施例 2

[0041] 选用纯度为 99.99% 的粉体, ZrO_2 , Yb_2O_3 和 Nd_2O_3 粉体,其摩尔比为 93 : 0.5 : 3,在刚玉研钵中研磨 20 分钟使其均匀混合,然后在 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 $\text{Zr}_{0.93}\text{O}_2:0.01\text{Yb}^{3+}, 0.06\text{Nd}^{3+}$ 的上转换荧光粉。

[0042] 实施例 3

[0043] 选用纯度为 99.99% 的粉体, ZrO_2 , Yb_2O_3 和 Nd_2O_3 粉体,其摩尔比为 89.6 : 5 : 0.2,在刚玉研钵中研磨 60 分钟使其均匀混合,然后在 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 $\text{Zr}_{0.896}\text{O}_2:0.1\text{Yb}^{3+}, 0.004\text{Nd}^{3+}$ 的上转换荧光粉。

[0044] 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

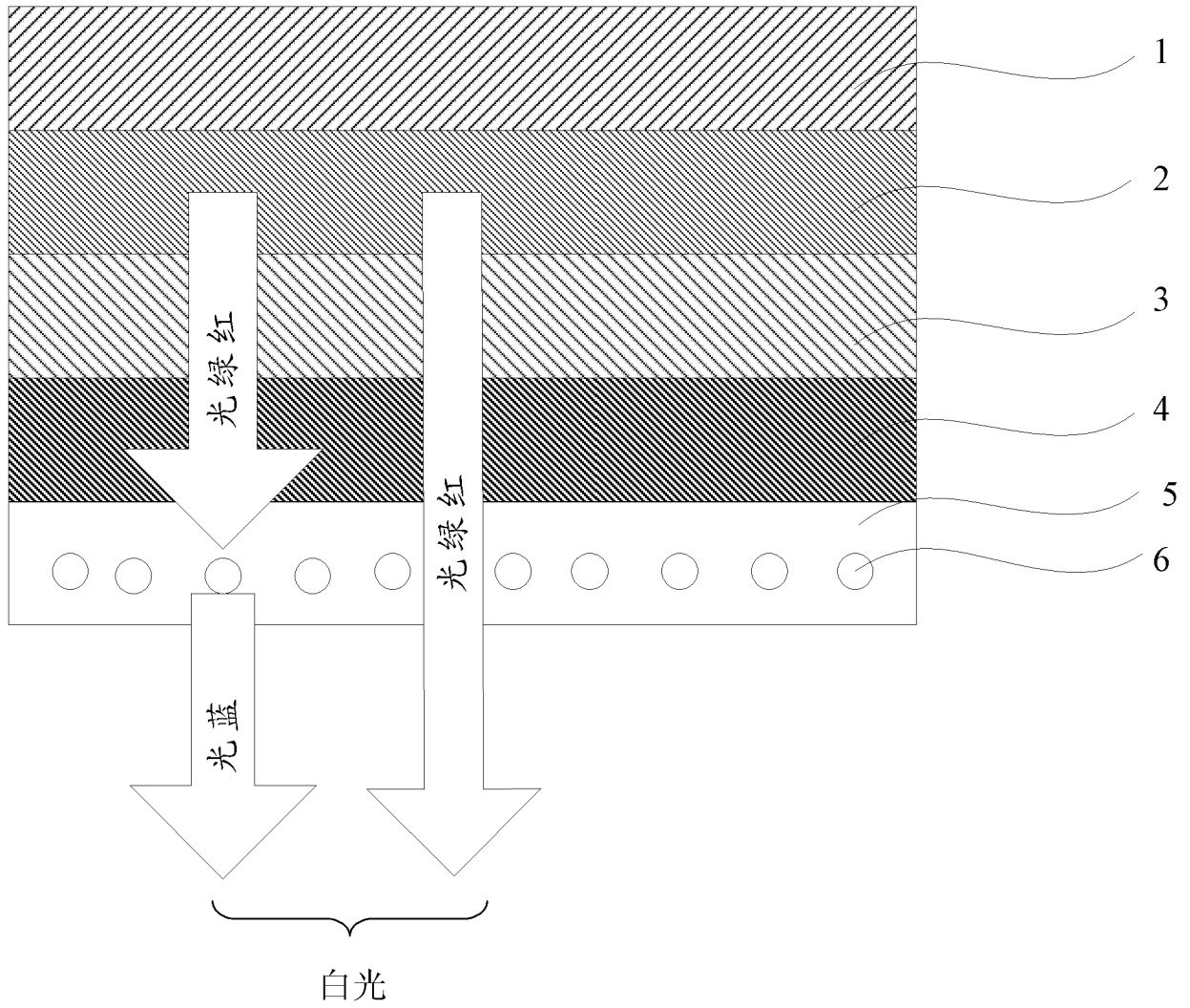


图 1

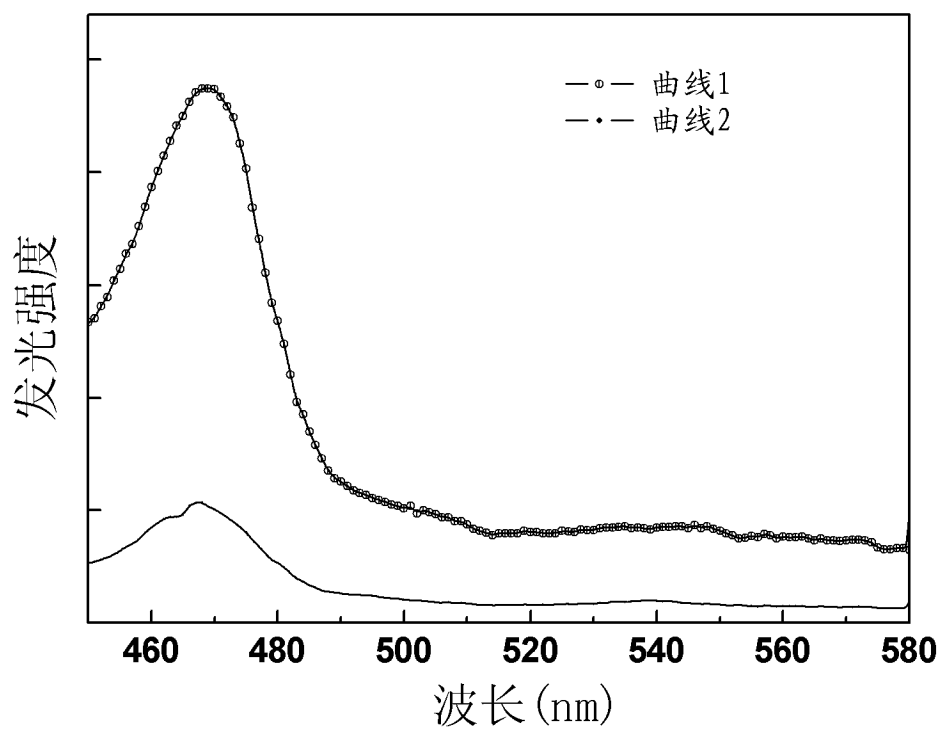


图 2

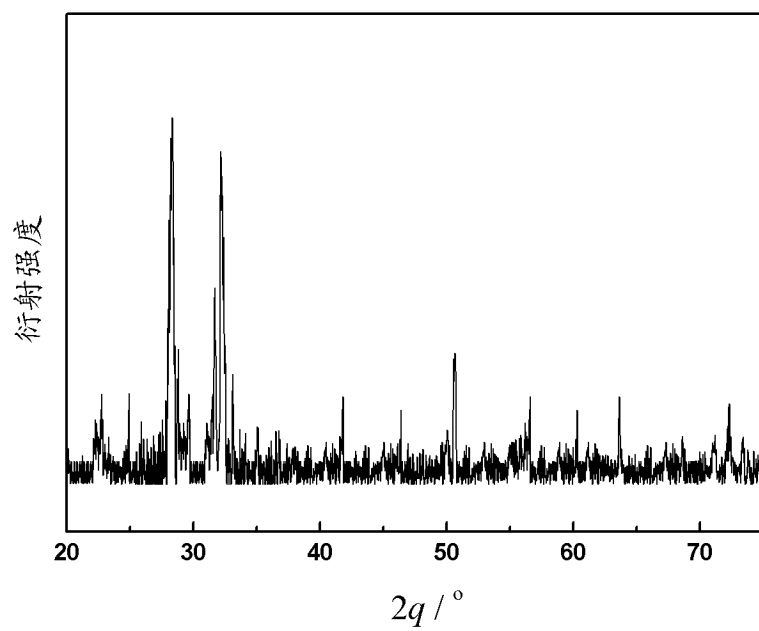


图 3

专利名称(译)	铽镱共掺杂氧化锆上转换发光材料、制备方法及其应用		
公开(公告)号	CN103045246B	公开(公告)日	2014-11-05
申请号	CN201110316227.3	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 钟铁涛		
发明人	周明杰 王平 陈吉星 钟铁涛		
IPC分类号	C09K11/67 H01L51/54		
代理人(译)	何平		
其他公开文献	CN103045246A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种铽镱共掺杂氧化锆上转换发光材料，其化学式为 $ZrO_2 \cdot xYb^{3+} \cdot yNd^{3+}$ ，其中 $0.01 \leq x \leq 0.1$ ， $0.004 \leq y \leq 0.06$ 。该铽镱共掺杂氧化锆上转换发光材料的光致发光光谱中，铽镱共掺杂氧化锆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。本发明还提供该铽镱共掺杂氧化锆上转换发光材料的制备方法及使用该铽镱共掺杂氧化锆上转换发光材料的有机发光二极管。

