



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103965900 A

(43) 申请公布日 2014. 08. 06

(21) 申请号 201310037435. 9

(22) 申请日 2013. 01. 30

(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 王平 陈吉星 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 11/66 (2006. 01)

H01L 51/54 (2006. 01)

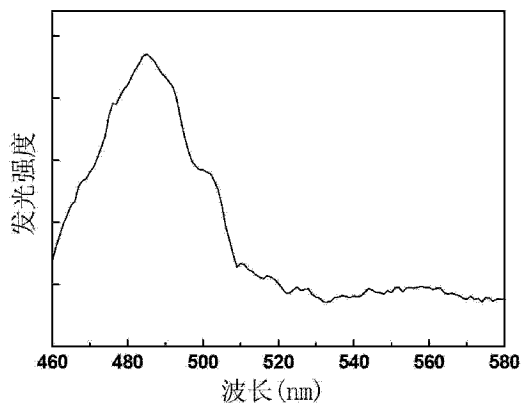
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

铽掺杂铅镉氟化物上转换发光材料、制备方法
及有机发光二极管

(57) 摘要

一种铽掺杂铅镉氟化物上转换发光材料，
具有如下化学通式 $Pb_yCd_{1-y}F_2:xTb^{3+}$ ，其中， x 为
 $0.01 \sim 0.08$ ， y 为 $0.1 \sim 0.8$ 。该铽掺杂铅镉氟化
物上转换发光材料的光致发光光谱中，铽掺杂铅
镉氟化物上转换发光材料的激发波长为 $796nm$ ，
在 $485nm$ 波长区由 Tb^{3+} 离子 $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ 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
供该铽掺杂铅镉氟化物上转换发光材料的制备方
法及使用该铽掺杂铅镉氟化物上转换发光材料的
有机发光二极管。



1. 一种铽掺杂铅镉氟化物上转换发光材料,其特征在于:具有如下化学通式 $\text{Pb}_y\text{Cd}_{1-y}\text{F}_2:\text{xTb}^{3+}$,其中, x 为 $0.01 \sim 0.08$, y 为 $0.1 \sim 0.8$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的铽掺杂铅镉氟化物上转换发光材料,其特征在于,所述 x 为 0.05 , y 为 0.6 。

3. 一种铽掺杂铅镉氟化物上转换发光材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

根据 $\text{Pb}_y\text{Cd}_{1-y}\text{F}_2:\text{xTb}^{3+}$ 各元素的化学计量比称取 PbF_2 , CdF_2 和 TbF_3 粉体,其中, x 为 $0.01 \sim 0.08$, y 为 $0.1 \sim 0.8$;

将称取的粉体溶解于酸性溶剂,之后同时加入分散剂和碱性溶剂得到含有沉淀物的混合物;

调节含有沉淀物的混合物 PH 值为 $7 \sim 9$,然后过滤,并用无水乙醇和蒸馏水洗涤,得到沉淀物;及

将沉淀物在 $900^\circ\text{C} \sim 1400^\circ\text{C}$ 下烘烤,烘烤时间为 2 小时 \sim 5 小时,得到化学通式为 $\text{Pb}_y\text{Cd}_{1-y}\text{F}_2:\text{xTb}^{3+}$ 的铽掺杂铅镉氟化物上转换发光材料。

4. 根据权利要求 3 所述的铽掺杂铅镉氟化物上转换发光材料的制备方法,其特征在于,所述 x 为 0.05 , y 为 0.6 。

5. 根据权利要求 3 所述的铽掺杂铅镉氟化物上转换发光材料的制备方法,其特征在于,所述酸性溶剂为氢氟酸、氟化铵或氟化氢铵。

6. 根据权利要求 3 所述的铽掺杂铅镉氟化物上转换发光材料的制备方法,其特征在于,所述分散剂为草酸、乙醇、三乙醇胺、水溶性淀粉或聚乙二醇。

7. 根据权利要求 3 所述的铽掺杂铅镉氟化物上转换发光材料的制备方法,其特征在于,所述碱性溶剂为氨水。

8. 根据权利要求 3 所述的铽掺杂铅镉氟化物上转换发光材料的制备方法,其特征在于,所述 PH 值为 8 。

9. 根据权利要求 3 所述的铽掺杂铅镉氟化物上转换发光材料的制备方法,其特征在于,所述沉淀物转移到马弗炉中在 1200°C 下烘烤,烘烤时间为 3 小时。

10. 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,所述透明封装层中掺杂有铽掺杂铅镉氟化物上转换发光材料,所述铽掺杂铅镉氟化物上转换发光材料的化学通式为 $\text{Pb}_y\text{Cd}_{1-y}\text{F}_2:\text{xTb}^{3+}$,其中, x 为 $0.01 \sim 0.08$, y 为 $0.1 \sim 0.8$ 。

铽掺杂铅镉氟化物上转换发光材料、制备方法及有机发光二极管

技术领域

[0001] 本发明涉及一种铽掺杂铅镉氟化物上转换发光材料、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铽掺杂铅镉氟化物上转换发光材料,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掺杂铅镉氟化物上转换发光材料、制备方法及使用该铽掺杂铅镉氟化物上转换发光材料的有机发光二极管。

[0005] 一种铽掺杂铅镉氟化物上转换发光材料,具有如下化学式 $Pb_yCd_{1-y}F_2 : xTb^{3+}$, 其中, x 为 0.01 ~ 0.08, y 为 0.1 ~ 0.8。

[0006] x 为 0.05, y 为 0.6。

[0007] 一种铽掺杂铅镉氟化物上转换发光材料的制备方法,包括以下步骤:

[0008] 根据 $Pb_yCd_{1-y}F_2 : xTb^{3+}$ 各元素的化学计量比称取 PbF_2 , CdF_2 和 TbF_3 粉体,其中, x 为 0.01 ~ 0.08, y 为 0.1 ~ 0.8;

[0009] 将称取的粉体溶解于酸性溶剂,之后同时加入分散剂和碱性溶剂得到含有沉淀物的混合物;

[0010] 调节含有沉淀物的混合物 PH 值为 7 ~ 9,然后过滤,并用无水乙醇和蒸馏水洗涤,得到沉淀物;及

[0011] 将沉淀物在 900°C ~ 1400°C 下烘烤,烘烤时间为 2 小时 ~ 5 小时,得到化学通式为 $Pb_yCd_{1-y}F_2 : xTb^{3+}$ 的铽掺杂铅镉氟化物上转换发光材料。

[0012] 所述 x 为 0.05, y 为 0.6。

[0013] 所述酸性溶剂为氢氟酸、氟化铵或氟化氢铵。

[0014] 所述分散剂为草酸、乙醇、三乙醇胺、水溶性淀粉或聚乙二醇。

[0015] 所述碱性溶剂为氨水。

[0016] 所述 PH 值为 8。

[0017] 所述沉淀物转移到马弗炉中在 1200°C 下烘烤,烘烤时间为 3 小时。

[0018] 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、阳极及封装层,所

述封装层中掺杂有铽掺杂铅镉氟化物上转换发光材料,该铽掺杂铅镉氟化物上转换发光材料的化学通式为 $Pb_yCd_{1-y}F_2 : xTb^{3+}$,其中, x 为 $0.01 \sim 0.08$, y 为 $0.1 \sim 0.8$ 。

[0019] 上述铽掺杂铅镉氟化物上转换发光材料的水热方法条件温和、合成温度低较易控制,产物的粒度和形貌可控,制备的粉体结晶完好,分散性好,成本较低,同时反应过程中无三废产生,较为环保;制备的铽掺杂铅镉氟化物上转换发光材料的光致发光光谱中,铽掺杂铅镉氟化物上转换发光材料的激发波长为 796nm ,在 485nm 波长区由 Tb^{3+} 离子 $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ 的跃迁辐射形成发光峰,可以作为蓝光发光材料。

附图说明

[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 制备的铽掺杂铅镉氟化物上转换发光材料的光致发光光谱图。

[0022] 图 3 为实施例 1 制备的铽掺杂铅镉氟化物上转换发光材料的 XRD 谱图。

[0023] 图 4 为实施例 1 制备的透明封装层中掺杂有铽掺杂铅镉氟化物上转换发光材料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铽掺杂铅镉氟化物上转换发光材料及其制备方法进一步阐明。

[0025] 一实施方式的铽掺杂铅镉氟化物上转换发光材料,具有如下化学通式 $Pb_yCd_{1-y}F_2 : xTb^{3+}$,其中, x 为 $0.01 \sim 0.08$, y 为 $0.1 \sim 0.8$ 。

[0026] 优选的, x 为 0.05 , y 为 0.6 。

[0027] 该铽掺杂铅镉氟化物上转换发光材料的光致发光光谱中,铽掺杂铅镉氟化物上转换发光材料的激发波长为 796nm ,当材料受到长波长(如 796nm) 的辐射的时候, Tb^{3+} 离子激发到 5D_4 激发态,然后向 7F_6 能态跃迁,发出 485nm 的蓝光,可以作为蓝光发光材料。

[0028] 上述铽掺杂铅镉氟化物上转换发光材料的制备方法,包括以下步骤:

[0029] 步骤 S11、根据 $Pb_yCd_{1-y}F_2 : xTb^{3+}$ 各元素的化学计量比称取 PbF_2 , CdF_2 和 TbF_3 粉体,其中 x 为 $0.01 \sim 0.08$, y 为 $0.1 \sim 0.8$ 。

[0030] 该步骤中,优选的, x 为 0.05 , y 为 0.6 。

[0031] 步骤 S13、将步骤 S11 中称取的粉体中加入酸性溶剂,之后同时加入分散剂和碱性溶剂得到含有沉淀物的混合物。

[0032] 该步骤中,优选的,所述酸性溶剂为氢氟酸、氟化铵或氟化氢铵。

[0033] 该步骤中,优选的,所述分散剂为草酸、乙醇、三乙醇胺、水溶性淀粉或聚乙二醇。

[0034] 该步骤中,优选的,所述碱性溶剂为氨水。

[0035] 该步骤中,分散剂是同氨水一起滴入,氨水的作用是中和酸性并产生氢氧化物和氧化物的沉淀物,分散剂作用是防止生成的沉淀物发生团聚。

[0036] 步骤 S15、调节含有沉淀物的混合物 PH 值为 $7 \sim 9$,然后过滤,并用无水乙醇和蒸馏水洗涤,得到沉淀物。

[0037] 该步骤中,优选的,所述 PH 值为 8 。

[0038] 步骤 S17、将沉淀物在 $900^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ 下烘烤,烘烤时间为 2 小时 ~ 5 小时,得到化

学通式为 $\text{Pb}_y\text{Cd}_{1-y}\text{F}_2 : x\text{Tb}^{3+}$ 的铽掺杂铅镉氟化物上转换发光材料。

[0039] 该步骤中,优选的,所述沉淀物转移到马弗炉中在 1200°C 下烘烤,烘烤时间为 3 小时。

[0040] 上述铽掺杂铅镉氟化物上转换发光材料的水热方法条件温和、合成温度低较易控制,产物的粒度和形貌可控,制备的粉体结晶完好,分散性好,成本较低,同时反应过程中无三废产生,较为环保;制备的铽掺杂铅镉氟化物上转换发光材料的光致发光光谱中,铽掺杂铅镉氟化物上转换发光材料的激发波长为 796nm ,在 485nm 波长区由 Tb^{3+} 离子 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ 的跃迁辐射形成发光峰,可以作为蓝光发光材料。

[0041] 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 以及封装层 5。封装层 5 中分散有铽掺杂铅镉氟化物上转换发光材料 6,铽掺杂铅镉氟化物上转换发光材料的化学通式为 $\text{Pb}_y\text{Cd}_{1-y}\text{F}_2 : x\text{Tb}^{3+}$,其中 x 为 $0.01 \sim 0.08$, y 为 $0.1 \sim 0.8$ 。

[0042] 有机发光二极管 100 的封装层 5 中分散有铽掺杂铅镉氟化物上转换发光材料 6,铽掺杂铅镉氟化物上转换发光材料的激发波长为 796nm ,在 485nm 波长区由 Tb^{3+} 离子 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ 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。

[0043] 下面为具体实施例。

[0044] 实施例 1

[0045] 选用 PbF_2 , CdF_2 和 TbF_3 粉体按各组份摩尔数为 0.6mmol , 0.4mmol , 0.05mmol 混合。混合后溶氢氟酸溶剂中,滴加草酸作为分散剂同时加入氨水使混合溶液不再生成沉淀,继续滴加氨水,调节混合溶液的 PH 值为 8 左右,静置 2 小时使沉淀完全,采用滤斗过滤收集沉淀物,然后把沉淀物用无水乙醇和蒸馏水反复洗涤,最后将收集的沉淀物放置马弗炉中在 1000°C 下烘烤 2 小时,得到化学通式为 $\text{Pb}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{F}_2 : 0.05\text{Tb}^{3+}$ 铽掺杂铅镉氟化物上转换发光材料。

[0046] 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 中分散有铽掺杂铅镉氟化物上转换发光材料 6,铽掺杂铅镉氟化物上转换发光材料的化学式为 $\text{Pb}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{F}_2 : 0.05\text{Tb}^{3+}$ 。

[0047] 请参阅图 2,图 2 所示为本实施得到的铽掺杂铅镉氟化物上转换发光材料化学通式为 $\text{Pb}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{F}_2 : 0.05\text{Tb}^{3+}$ 的光致发光光谱图。由图 2 可以看出,本实施例得到的铽掺杂铅镉氟化物上转换发光材料的激发波长为 796nm ,在 485nm 波长区由 Tb^{3+} 离子 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ 的跃迁辐射形成发光峰,该铽掺杂铅镉氟化物上转换发光材料可作为蓝光发光材料。

[0048] 请参阅图 3,图 3 中曲线为实施 1 制备的铽掺杂铅镉氟化物上转换发光材料的 XRD 曲线,测试对照标准 PDF 卡片。对照 PDF 卡片,可看出衍射峰所示为铅镉氟化物的晶向,没有出现镨元素相关的峰,说明两种元素是进入了铅镉氟化物的晶格。

[0049] 图 4 为实施例 1 制备的透明封装层中掺杂有铽掺杂铅镉氟化物上转换发光材料的有机发光二极管的光谱图,曲线 1 是本发明实施例制备的铽掺杂铅镉氟化物上转换发光材料的光谱图,曲线 2 为未掺杂有铽掺杂铅镉氟化物上转换发光材料的对比,图中可看出,铽掺杂铅镉氟化物玻璃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。

[0050] 实施例 2

[0051] 选用 PbF_2 , CdF_2 和 TbF_3 粉体按各组份摩尔数为 0.1mmol, 0.9mmol, 0.08mmol 混合。混合后溶于氢氟酸溶剂中, 滴加乙醇作为分散剂同时加入氨水使混合溶液不再生成沉淀, 继续滴加氨水, 调节混合溶液的 PH 值为 8 左右, 静置 2 小时使沉淀完全, 采用滤斗过滤收集沉淀物, 然后把沉淀物用无水乙醇和蒸馏水反复洗涤, 最后将收集的沉淀物放置马弗炉中在 900℃ 下烘烤 2 小时, 得到化学通式为 $\text{Pb}_{0.1}\text{Cd}_{0.9}\text{F}_2 : 0.08\text{Tb}^{3+}$ 铽掺杂铅镉氟化物上转换发光材料。

[0052] 实施例 3

[0053] 选用 PbF_2 , CdF_2 和 TbF_3 粉体按各组份摩尔数为 0.8mmol, 0.2mmol, 0.01mmol 混合。混合后溶于氢氟酸溶剂中, 滴加三乙醇胺作为分散剂同时加入氨水使混合溶液不再生成沉淀, 继续滴加氨水, 调节混合溶液的 PH 值为 8 左右, 静置 2 小时使沉淀完全, 采用滤斗过滤收集沉淀物, 然后把沉淀物用无水乙醇和蒸馏水反复洗涤, 最后将收集的沉淀物放置马弗炉中在 1300℃ 下烘烤 2 小时, 得到化学通式为 $\text{Pb}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{F}_2 : 0.01\text{Tb}^{3+}$ 铽掺杂铅镉氟化物上转换发光材料。

[0054] 实施例 4

[0055] 选用 PbF_2 , CdF_2 和 TbF_3 粉体按各组份摩尔数为 0.3mmol, 0.7mmol, 0.02mmol 混合。混合后溶于氢氟酸中, 滴加乙醇作为分散剂同时加入氨水使混合溶液不再生成沉淀, 继续滴加氨水, 调节混合溶液的 PH 值为 8 左右, 静置 2 小时使沉淀完全, 采用滤斗过滤收集沉淀物, 然后把沉淀物用无水乙醇和蒸馏水反复洗涤, 最后将收集的沉淀物放置马弗炉中在 1100℃ 下烘烤 2.5 小时, 得到化学通式为 $\text{Pb}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2 : 0.02\text{Tb}^{3+}$ 铽掺杂铅镉氟化物上转换发光材料。

[0056] 实施例 5

[0057] 选用 PbF_2 , CdF_2 和 TbF_3 粉体按各组份摩尔数为 0.65mmol, 0.35mmol, 0.07mmol 混合。混合后溶于氢氟酸中, 滴加乙醇作为分散剂同时加入氨水使混合溶液不再生成沉淀, 继续滴加氨水, 调节混合溶液的 PH 值为 8 左右, 静置 2 小时使沉淀完全, 采用滤斗过滤收集沉淀物, 然后把沉淀物用无水乙醇和蒸馏水反复洗涤, 最后将收集的沉淀物放置马弗炉中在 1000℃ 下烘烤 3 小时, 得到化学通式为 $\text{Pb}_{0.65}\text{Cd}_{0.35}\text{F}_2 : 0.07\text{Tb}^{3+}$ 铽掺杂铅镉氟化物上转换发光材料。

[0058] 实施例 6

[0059] 选用 PbF_2 , CdF_2 和 TbF_3 粉体按各组份摩尔数为 0.55mmol, 0.45mmol, 0.06mmol 混合。混合后溶于质量百分浓度为 30% 的硫酸中, 滴加乙醇作为分散剂同时加入氨水使混合溶液不再生成沉淀, 继续滴加氨水, 调节混合溶液的 PH 值为 8 左右, 静置 2 小时使沉淀完全, 采用滤斗过滤收集沉淀物, 然后把沉淀物用无水乙醇和蒸馏水反复洗涤, 最后将收集的沉淀物放置马弗炉中在 950℃ 下烘烤 4 小时, 得到化学通式为 $\text{Pb}_{0.55}\text{Cd}_{0.45}\text{F}_2 : 0.06\text{Tb}^{3+}$ 铽掺杂铅镉氟化物上转换发光材料。

[0060] 实施例 7

[0061] 选用 PbF_2 , CdF_2 和 TbF_3 粉体按各组份摩尔数为 0.4mmol, 0.6mmol, 0.03mmol 混合。混合后溶于质量百分浓度为 30% 的盐酸溶剂中, 滴加草酸作为分散剂同时加入氨水使混合

溶液不再生成沉淀,继续滴加氨水,调节混合溶液的PH值为8左右,静置2小时使沉淀完全,采用滤斗过滤收集沉淀物,然后把沉淀物用无水乙醇和蒸馏水反复洗涤,最后将收集的沉淀物放置马弗炉中在1000°C下烘烤2小时,得到化学通式为 $Pb_{0.4}Cd_{0.6}F_2:0.03Tb^{3+}$ 铽掺杂铅镉氟化物上转换发光材料。

[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

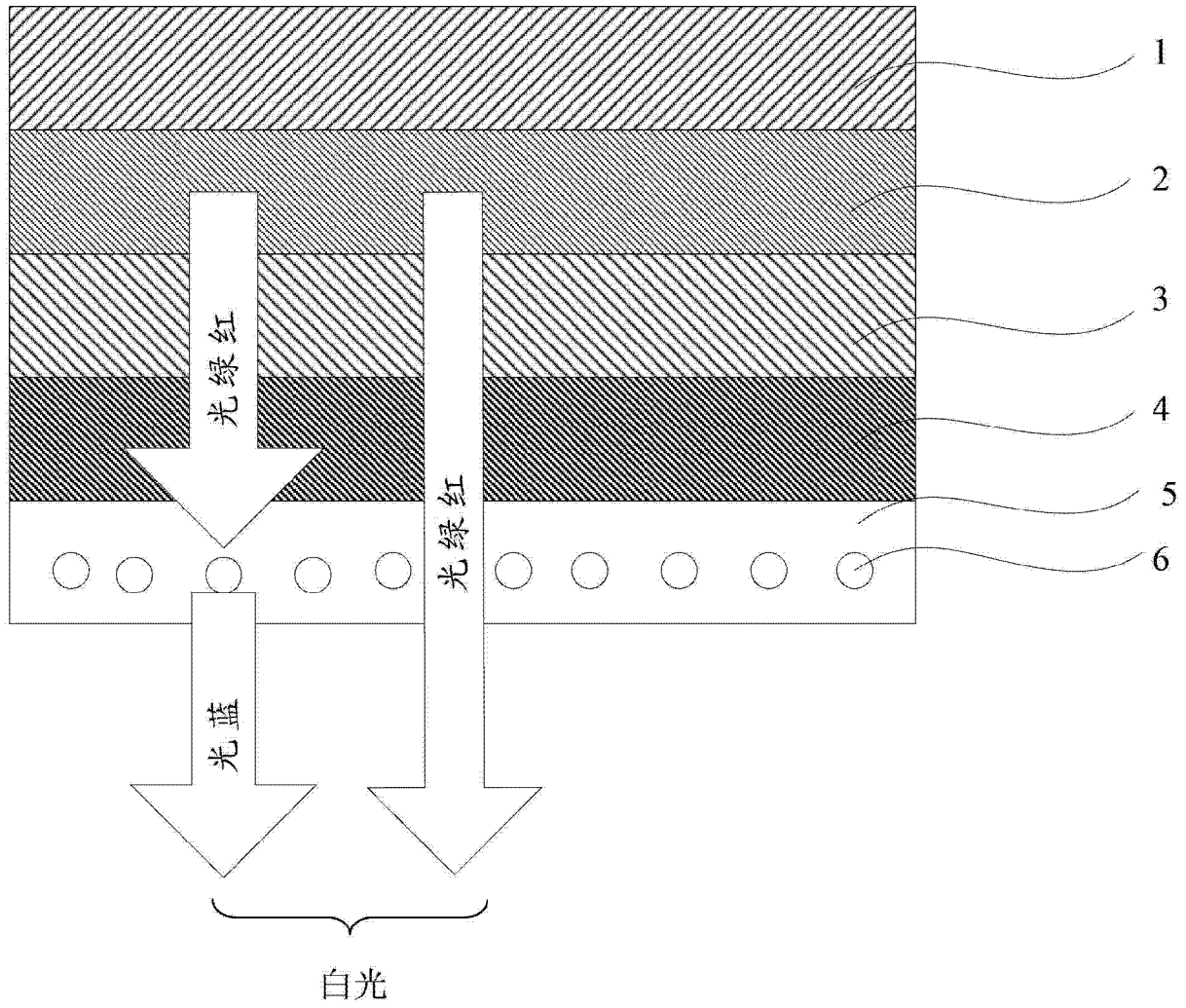


图 1

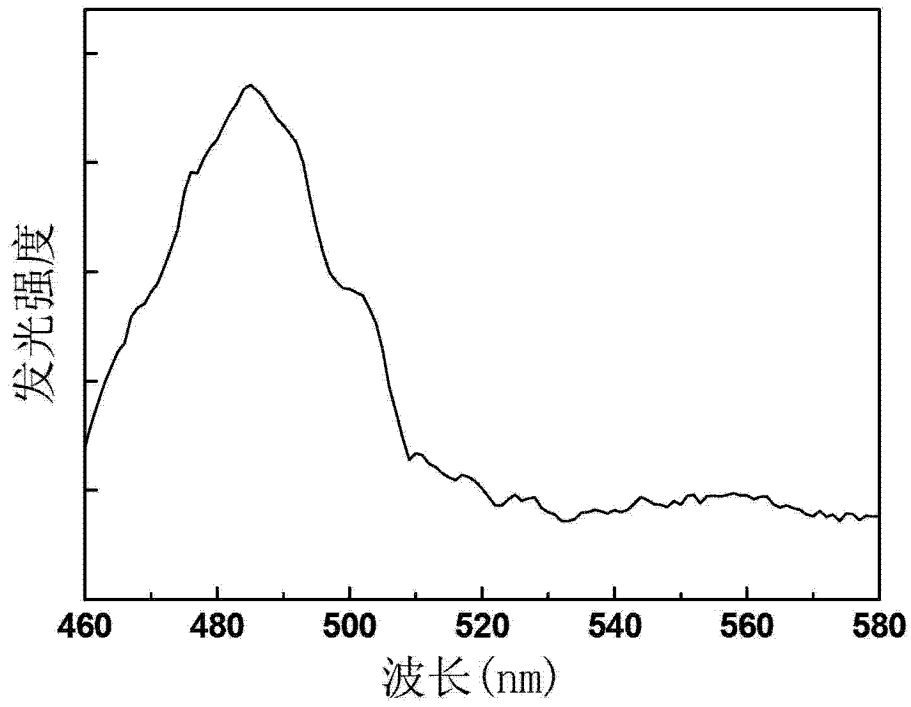


图 2

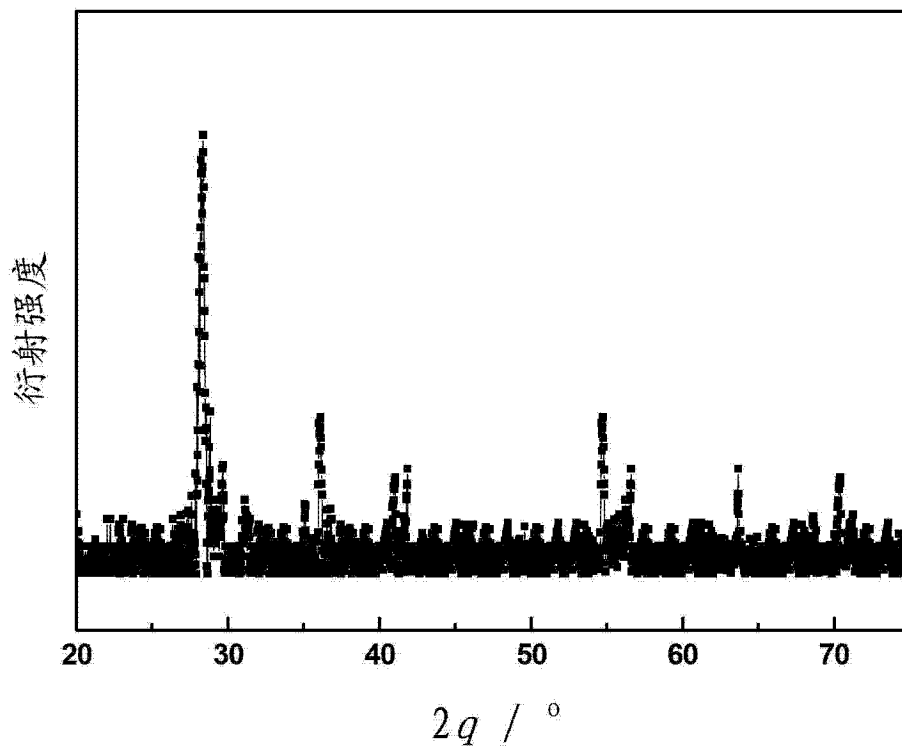


图 3

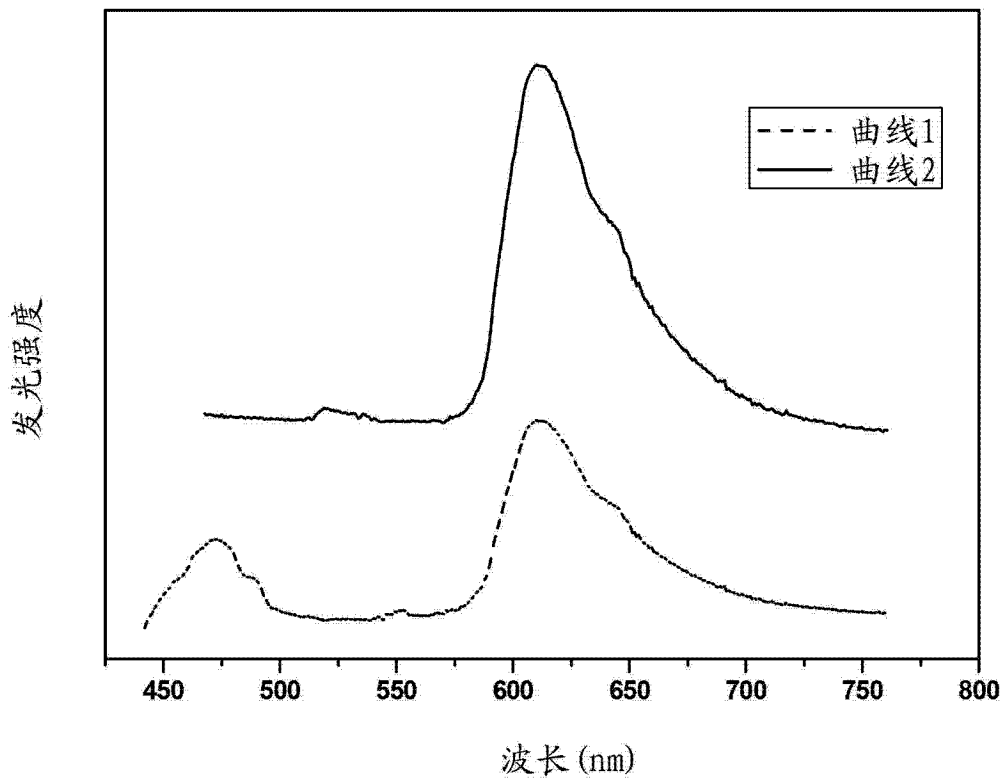


图 4

专利名称(译)	铽掺杂铅镉氟化物上转换发光材料、制备方法及其有机发光二极管		
公开(公告)号	CN103965900A	公开(公告)日	2014-08-06
申请号	CN201310037435.9	申请日	2013-01-30
[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 王平 陈吉星 黄辉		
发明人	周明杰 王平 陈吉星 黄辉		
IPC分类号	C09K11/66 H01L51/54		
代理人(译)	熊永强		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种铽掺杂铅镉氟化物上转换发光材料，具有如下化学通式 $Pb_yCd_{1-y}F_2 : xTb^{3+}$ ，其中， x 为0.01~0.08， y 为0.1~0.8。该铽掺杂铅镉氟化物上转换发光材料的光致发光光谱中，铽掺杂铅镉氟化物上转换发光材料的激发波长为796nm，在485nm波长区由 Tb^{3+} 离子 $5D_4 \rightarrow 7F_6$ 的跃迁辐射形成发光峰，可以作为蓝光发光材料。本发明还提供该铽掺杂铅镉氟化物上转换发光材料的制备方法及使用该铽掺杂铅镉氟化物上转换发光材料的有机发光二极管。

