



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104099094 A

(43) 申请公布日 2014. 10. 15

(21) 申请号 201310121139. 7

(22) 申请日 2013. 04. 09

(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 33/50 (2010. 01)

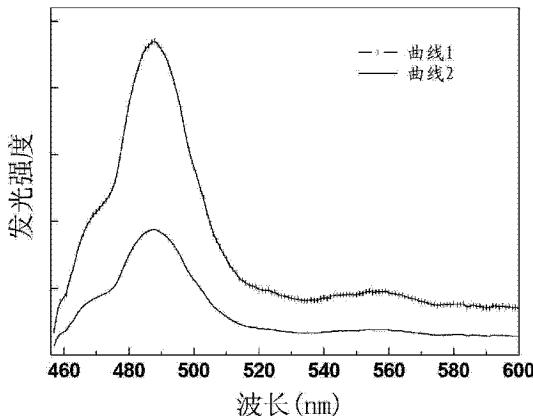
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

钬镱掺杂氟化铅上转换发光材料、制备方法  
及其应用

(57) 摘要

一种钬镱掺杂氟化铅上转换发光材料，具有如下化学通的  $PbF_4:xHo^{3+}, yYb^{3+}$ ，其中， $x$  为 0.01 ~ 0.08， $y$  为 0 ~ 0.1。该钬镱掺杂氟化铅上转换发光材料的光致发光光谱中，钬镱掺杂氟化铅上转换发光材料的激发波长为 640nm，在 490nm 波长区由  $Ho^{3+}$  离子  $^5F_3 \rightarrow ^5I_8$  的跃迁辐射形成发光峰，可以作为蓝光发光材料。本发明还提供该钬镱掺杂氟化铅上转换发光材料的制备方法及使用该钬镱掺杂氟化铅上转换发光材料的有机发光二极管。



1. 一种钬镱掺杂氟化铅上转换发光材料,其特征在于:具有如下化学通式  $PbF_4 : xHo^{3+}, yYb^{3+}$ ,其中,  $x$  为  $0.01 \sim 0.08$ ,  $y$  为  $0 \sim 0.1$ 。
2. 根据权利要求 1 所述的钬镱掺杂氟化铅上转换发光材料,其特征在于,所述  $x$  为  $0.05$ ,  $y$  为  $0.06$ 。
3. 一种钬镱掺杂氟化铅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  $PbF_4 : xHo^{3+}, yYb^{3+}$  各元素的化学计量比称取  $PbF_4$ ,  $HoF_3$  和  $YbF_3$  粉体,其中,  $x$  为  $0.01 \sim 0.08$ ,  $y$  为  $0 \sim 0.1$ ;  
将称取的粉体混合均匀溶于含氟的酸性溶液中,进行结晶处理得到结晶物;  
将结晶物在溶剂中溶解,再加入氨水调节 pH 值为  $1 \sim 6$ ,得到混合溶液;及  
将所述混合溶液转移到四氟乙烯衬里的不锈钢反应釜中,在  $150^{\circ}C \sim 500^{\circ}C$  下保温 2 小时  $\sim 10$  小时,得到沉淀物,将得到的沉淀物采用洗涤液洗涤后干燥,得到化学通式为  $PbF_4 : xHo^{3+}, yYb^{3+}$  的钬镱掺杂氟化铅上转换发光材料。
4. 根据权利要求 3 所述的钬镱掺杂氟化铅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  $0.06$ 。
5. 根据权利要求 3 所述的钬镱掺杂氟化铅上转换发光材料的制备方法,其特征在于,所述混合溶液转移到四氟乙烯衬里的不锈钢反应釜中,在  $300^{\circ}C$  下保温 3 小时。
6. 根据权利要求 3 所述的钬镱掺杂氟化铅上转换发光材料的制备方法,其特征在于,所述将结晶物在溶剂中溶解,其中所述溶剂为蒸馏水或蒸馏水与无水乙醇的混合溶液。
7. 根据权利要求 3 所述的钬镱掺杂氟化铅上转换发光材料的制备方法,其特征在于,所述酸性溶液为氢氟酸、氟化铵或氟化氢铵。
8. 根据权利要求 3 所述的钬镱掺杂氟化铅上转换发光材料的制备方法,其特征在于,所述 pH 值为 5。
9. 根据权利要求 3 所述的钬镱掺杂氟化铅上转换发光材料的制备方法,其特征在于,所述洗涤液为蒸馏水和无水乙醇。
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钬镱掺杂氟化铅上转换发光材料,所述钬镱掺杂氟化铅上转换发光材料的化学通式为  $PbF_4 : xHo^{3+}, yYb^{3+}$ ,其中,  $x$  为  $0.01 \sim 0.08$ ,  $y$  为  $0 \sim 0.1$ 。

## 钬镱掺杂氟化铅上转换发光材料、制备方法及其应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种钬镱掺杂氟化铅上转换发光材料、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钬镱掺杂氟化铅上转换发光材料,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钬镱掺杂氟化铅上转换发光材料、制备方法及使用该钬镱掺杂氟化铅上转换发光材料的有机发光二极管。

[0005] 一种钬镱掺杂氟化铅上转换发光材料,具有如下化学式  $PbF_4 : xHo^{3+}, yYb^{3+}$ , 其中, x 为  $0.01 \sim 0.08$ , y 为  $0 \sim 0.1$ 。

[0006] x 为 0.05, y 为 0.06。

[0007] 一种钬镱掺杂氟化铅上转换发光材料的制备方法,包括以下步骤:根据  $PbF_4 : xHo^{3+}, yYb^{3+}$  各元素的化学计量比称取  $PbF_4$ ,  $HoF_3$  和  $YbF_3$  粉体,其中, x 为  $0.01 \sim 0.08$ , y 为  $0 \sim 0.1$ ;

[0008] 将称取的粉体混合均匀溶于含氟的酸性溶液中进行结晶处理得到结晶物;

[0009] 将结晶物在溶剂中溶解,再加入氨水调节 pH 值为  $1 \sim 6$ ,得到混合溶液;

[0010] 将所述混合溶液转移到四氟乙烯衬里的不锈钢反应釜中,在  $150^{\circ}C \sim 500^{\circ}C$  下保温 2 小时~10 小时,得到沉淀物,将得到的沉淀物采用洗涤液洗涤后干燥,得到得到化学通式为  $PbF_4 : xHo^{3+}, yYb^{3+}$  的钬镱掺杂氟化铅上转换发光材料。

[0011] x 为 0.05, y 为 0.06。

[0012] 所述混合溶液转移到四氟乙烯衬里的不锈钢反应釜中,在  $300^{\circ}C$  下保温 3 小时。

[0013] 所述将结晶物在溶剂中溶解,其中所述溶剂为蒸馏水或蒸馏水与无水乙醇的混合溶液。

[0014] 所述酸性溶液为氢氟酸、氟化铵或氟化氢铵。

[0015] 所述 pH 值为 5。

[0016] 所述洗涤液为蒸馏水和无水乙醇。

[0017] 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,所述透明封装层中掺杂有钬镱掺杂氟化铅上转换发光材料,该钬镱掺杂氟化铅上转换发光材料的化学式为  $PbF_4 : xHo^{3+}, yYb^{3+}$ , 其中, x 为  $0.01 \sim 0.08$ , y 为  $0 \sim 0.1$ 。

[0018] 上述钬镱掺杂氟化铅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;制备的钬镱掺杂氟化铅上转换发光材料的光致发光光谱中,钬镱掺杂氟化铅上转换发光材料的激发波长为640nm,在490nm波长区由 $\text{Ho}^{3+}$ 离子 $^5\text{F}_3 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 的跃迁辐射形成发光峰,可以作为蓝光发光材料。

## 附图说明

- [0019] 图1为一实施方式的有机发光二极管的结构示意图。
- [0020] 图2为实施例1制备的钬镱掺杂氟化铅上转换发光材料的光致发光谱图。
- [0021] 图3为实施例1制备的钬镱掺杂氟化铅上转换发光材料的XRD谱图。
- [0022] 图4为实施例1制备的透明封装层中掺杂有钬镱掺杂氟化铅上转换发光材料形成的有机发光二极管的光谱图。

## 具体实施方式

[0023] 下面结合附图和具体实施例对钬镱掺杂氟化铅上转换发光材料及其制备方法进一步阐明。

[0024] 一实施方式的钬镱掺杂氟化铅上转换发光材料,其化学式为 $\text{PbF}_4 : x\text{Ho}^{3+}, y\text{Yb}^{3+}$ ,其中,x为0.01~0.08,y为0~0.1。

[0025] 优选的,x为0.05,y为0.06。

[0026] 该钬镱掺杂氟化铅上转换发光材料的光致发光光谱中,钬镱掺杂氟化铅上转换发光材料的激发波长为640nm,当材料受到长波长(如640nm)的辐射的时候,把 $\text{Ho}^{3+}$ 离子激发到 $^5\text{F}_3$ 激发态,然后向 $^5\text{I}_8$ 能态跃迁,发出490nm的蓝光,可以作为蓝光发光材料。

[0027] 上述钬镱掺杂氟化铅上转换发光材料的制备方法,包括以下步骤:

[0028] 步骤S11、根据 $\text{PbF}_4 : x\text{Ho}^{3+}, y\text{Yb}^{3+}$ 各元素的化学计量比称取 $\text{PbF}_4$ , $\text{HoF}_3$ 和 $\text{YbF}_3$ 粉体,其中,x为0.01~0.08,y为0~0.1。

[0029] 该步骤中,优选的,x为0.05,y为0.06。

[0030] 步骤S13、将步骤S11中称取的粉体混合均匀溶于含氟的酸性溶液中进行结晶处理得到结晶物,将结晶物在溶剂中溶解,再加入氨水调节pH值为1~6,得到混合溶液。

[0031] 该步骤中,优选的,所述含氟的酸性溶液包括氢氟酸、氟化铵或氟化氢铵;

[0032] 该步骤中,优选的,所述溶剂为蒸馏水或蒸馏水与无水乙醇的混合溶液。

[0033] 步骤S15、将所述混合溶液转移到四氟乙烯衬里的不锈钢反应釜中,在150℃~500℃下保温2小时~10小时,得到沉淀物,将得到的沉淀物采用洗涤液洗涤后干燥,得到钬镱掺杂氟化铅上转换发光材料化学通式为 $\text{PbF}_4 : x\text{Ho}^{3+}, y\text{Yb}^{3+}$ ,其中,x为0.01~0.08,y为0~0.1。

[0034] 该步骤中,优选的,混合溶液转移到四氟乙烯衬里的不锈钢反应釜中,在300℃下保温3小时。

[0035] 该步骤中,优选的,所述洗涤液为蒸馏水和无水乙醇。

[0036] 该步骤中,优选的,x为0.05,y为0.06。

[0037] 上述钬镱掺杂氟化铅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;制备的钬掺杂氟化铅上转换发光材料的光致发光光谱中,钬掺杂氟化铅上转换发光材料的激发波长为640nm,在490nm波长区由 $^{3+}$ 离子 $^{5}F_3 \rightarrow ^{5}I_8$ 的跃迁辐射形成发光峰,可以作为蓝光发光材料。

[0038] 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中分散有钬掺杂氟化铅上转换发光材料6,钬掺杂氟化铅上转换发光材料的化学式为 $PbF_4 : x^{3+} Ho, y^{3+} Yb$ ,其中,x为0.01~0.08,y为0~0.1。

[0039] 有机发光二极管100的透明封装层5中分散有钬掺杂氟化铅上转换发光材料6,钬掺杂氟化铅上转换发光材料的激发波长为640nm,在490nm波长区由 $^{3+}$ 离子 $^{5}F_3 \rightarrow ^{5}I_8$ 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。

[0040] 下面为具体实施例。

[0041] 实施例1

[0042] 选用 $PbF_4$ , $HoF_3$ 和 $YbF_3$ 粉体按各组份摩尔数为0.89mmol,0.05mmol,0.06mmol混合。混合后溶于氢氟酸溶液中进行结晶处理得到结晶物,再把结晶物溶于蒸馏水中并在溶液中加入氨水,调节pH值为5。然后把混合溶液转移到有聚四氟乙烯衬里的不锈钢反应釜中,在300℃保温3h,得到沉淀物。再把得到的沉淀物用乙醇和蒸馏水反复洗涤,100℃下蒸干,得到化学通式为 $PbF_4 : 0.05^{3+} Ho, 0.06^{3+} Yb$ 的上转换荧光粉。

[0043] 有机发光二极管的制备依次层叠的基板1使用钠钙玻璃、阴极2使用金属Ag层、有机发光层3使用 $Ir(piq)_2(acac)$ 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中分散有钬掺杂氟化铅上转换发光材料6,钬掺杂氟化铅上转换发光材料的化学式为 $PbF_4 : 0.05^{3+} Ho, 0.06^{3+} Yb$ 。

[0044] 请参阅图2,图2所示为本实施例得到的钬掺杂氟化铅上转换发光材料化学通式为 $PbF_4 : 0.05^{3+} Ho, 0.06^{3+} Yb$ 的光致发光光谱图。由图2可以看出,曲线1为本实施例得到的钬掺杂氟化铅上转换发光材料的激发波长为640nm,在490nm波长区由 $^{3+}$ 离子 $^{5}F_3 \rightarrow ^{5}I_8$ 的跃迁辐射形成发光峰,该钬掺杂氟化铅上转换发光材料可作为蓝光发光材料,曲线2为同样制备条件下不掺杂共掺Yb元素的对比例,由图可以看出增加 $Yb^{3+}$ 元素的共掺杂,样品具有了更好的发光效率。

[0045] 请参阅图3,图3中曲线为实施1制备的钬掺杂氟化铅上转换发光材料的XRD曲线,测试对照标准PDF卡片。对照PDF卡片,所示所有的衍射峰都是铝酸盐相关的特征峰,没有出现掺杂元素以及其它杂质的衍射峰,证明掺杂元素是进入了铝酸盐的晶格。

[0046] 图4为实施例1制备的透明封装层中掺杂有钬掺杂氟化铅上转换发光材料形成的有机发光二极管的光谱图,曲线2为未加入荧光粉的对比。图中可看出,钬掺杂氟化铅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。

[0047] 实施例2

[0048] 选用 $PbF_4$ , $HoF_3$ 和 $YbF_3$ 粉体按各组份摩尔数为0.82mmol,0.08mmol,0.1mmol混合。混合后溶于硝酸溶液中进行结晶处理得到结晶物,再把结晶物溶于蒸馏水中并在溶液中加

入氨水,调节 pH 值为 1。然后把混合溶液转移到有聚四氟乙烯衬里的不锈钢反应釜中,在 150℃保温 2h,得到沉淀物。再把得到的沉淀物用乙醇和蒸馏水反复洗涤,100℃下蒸干,得到化学通式为  $\text{PbF}_4 : 0.08\text{Ho}^{3+}, 0.1\text{Yb}^{3+}$  的上转换荧光粉。

[0049] 实施例 3

[0050] 选用  $\text{PbF}_4$  和  $\text{HoF}_3$  粉体按各组份摩尔数为 0.99mmol 和 0.01mmol 混合。混合后溶于硫酸溶液中进行结晶处理得到结晶物,再把结晶物溶于蒸馏水中并在溶液中加入氨水,调节 pH 值为 5。然后把混合溶液转移到有聚四氟乙烯衬里的不锈钢反应釜中,在 300℃保温 3h,得到沉淀物。再把得到的沉淀物用乙醇和蒸馏水反复洗涤,100℃下蒸干,得到化学通式为  $\text{PbF}_4 : 0.01\text{Ho}^{3+}$  的上转换荧光粉。

[0051] 实施例 4

[0052] 选用  $\text{PbF}_4$ ,  $\text{HoF}_3$  和  $\text{YbF}_3$  粉体按各组份摩尔数为 0.85mmol, 0.07mmol, 0.08mmol 混合。混合后溶于硫酸溶液中进行结晶处理得到结晶物,再把结晶物溶于蒸馏水中并在溶液中加入氨水,调节 pH 值为 5。然后把混合溶液转移到有聚四氟乙烯衬里的不锈钢反应釜中,在 300℃保温 3h,得到沉淀物。再把得到的沉淀物用乙醇和蒸馏水反复洗涤,100℃下蒸干,得到化学通式为  $\text{PbF}_4 : 0.07\text{Ho}^{3+}, 0.08\text{Yb}^{3+}$  的上转换荧光粉。

[0053] 实施例 5

[0054] 选用  $\text{PbF}_4$ ,  $\text{HoF}_3$  和  $\text{YbF}_3$  粉体按各组份摩尔数为 0.91mmol, 0.02mmol, 0.07mmol 混合。混合后溶于硝酸溶液中进行结晶处理得到结晶物,再把结晶物溶于蒸馏水中并在溶液中加入氨水,调节 pH 值为 1。然后把混合溶液转移到有聚四氟乙烯衬里的不锈钢反应釜中,在 150℃保温 2h,得到沉淀物。再把得到的沉淀物用乙醇和蒸馏水反复洗涤,100℃下蒸干,得到化学通式为  $\text{PbF}_4 : 0.02\text{Ho}^{3+}, 0.07\text{Yb}^{3+}$  的上转换荧光粉。

[0055] 实施例 6

[0056] 选用  $\text{PbF}_4$ ,  $\text{HoF}_3$  和  $\text{YbF}_3$  粉体按各组份摩尔数为 0.88mmol, 0.03mmol, 0.09mmol 混合。混合后溶于硝酸溶液中进行结晶处理得到结晶物,再把结晶物溶于蒸馏水中并在溶液中加入氨水,调节 pH 值为 5。然后把混合溶液转移到有聚四氟乙烯衬里的不锈钢反应釜中,在 300℃保温 3h,得到沉淀物。再把得到的沉淀物用乙醇和蒸馏水反复洗涤,100℃下蒸干,得到化学通式为  $\text{PbF}_4 : 0.03\text{Ho}^{3+}, 0.09\text{Yb}^{3+}$  的上转换荧光粉。

[0057] 实施例 7

[0058] 选用  $\text{PbF}_4$ ,  $\text{HoF}_3$  和  $\text{YbF}_3$  粉体按各组份摩尔数为 0.88mmol, 0.04mmol, 0.08mmol 混合。混合后溶于硫酸溶液中进行结晶处理得到结晶物,再把结晶物溶于蒸馏水中并在溶液中加入氨水,调节 pH 值为 5。然后把混合溶液转移到有聚四氟乙烯衬里的不锈钢反应釜中,在 300℃保温 3h,得到沉淀物。再把得到的沉淀物用乙醇和蒸馏水反复洗涤,100℃下蒸干,得到化学通式为  $\text{PbF}_4 : 0.04\text{Ho}^{3+}, 0.08\text{Yb}^{3+}$  的上转换荧光粉。

[0059] 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

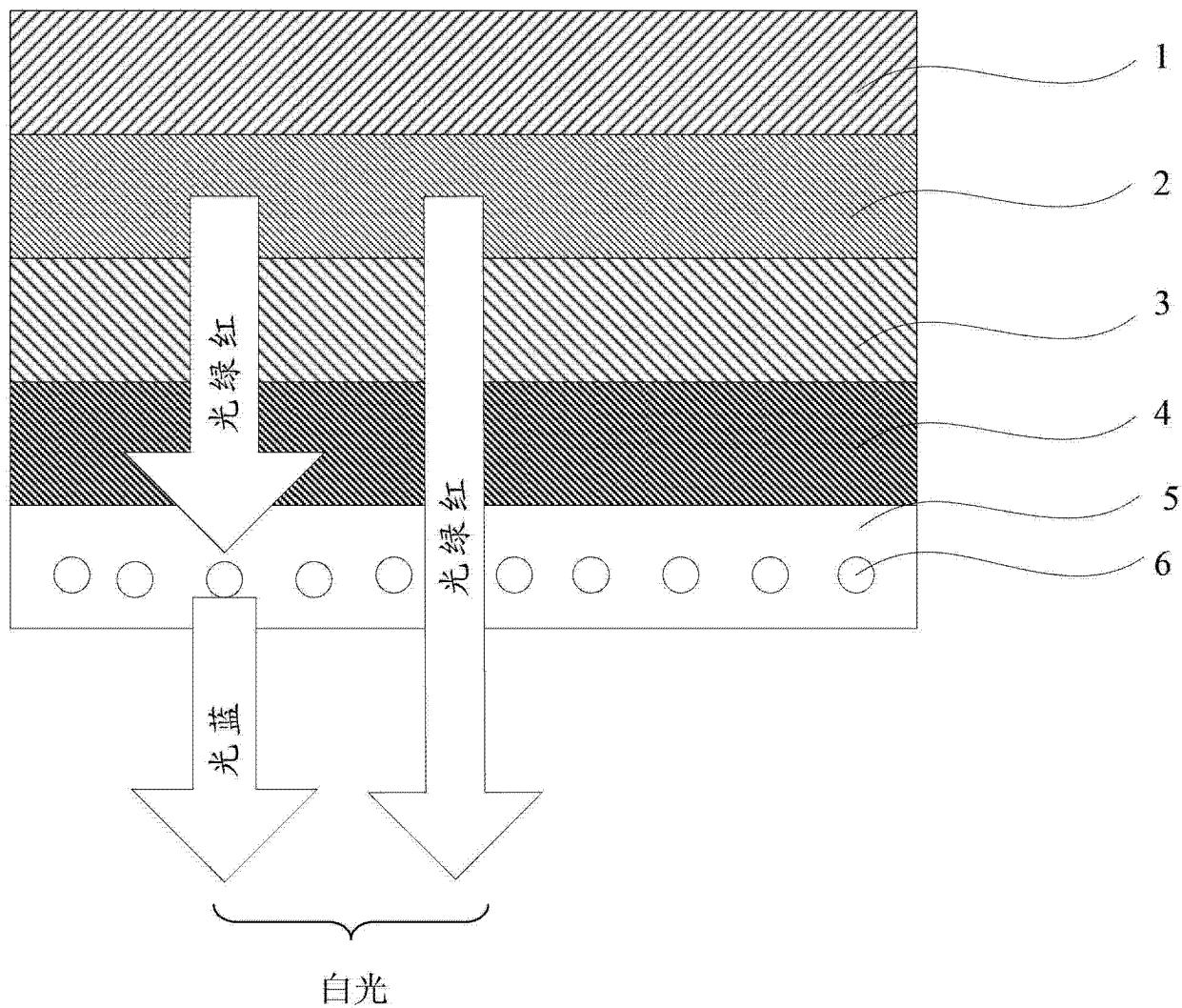


图 1

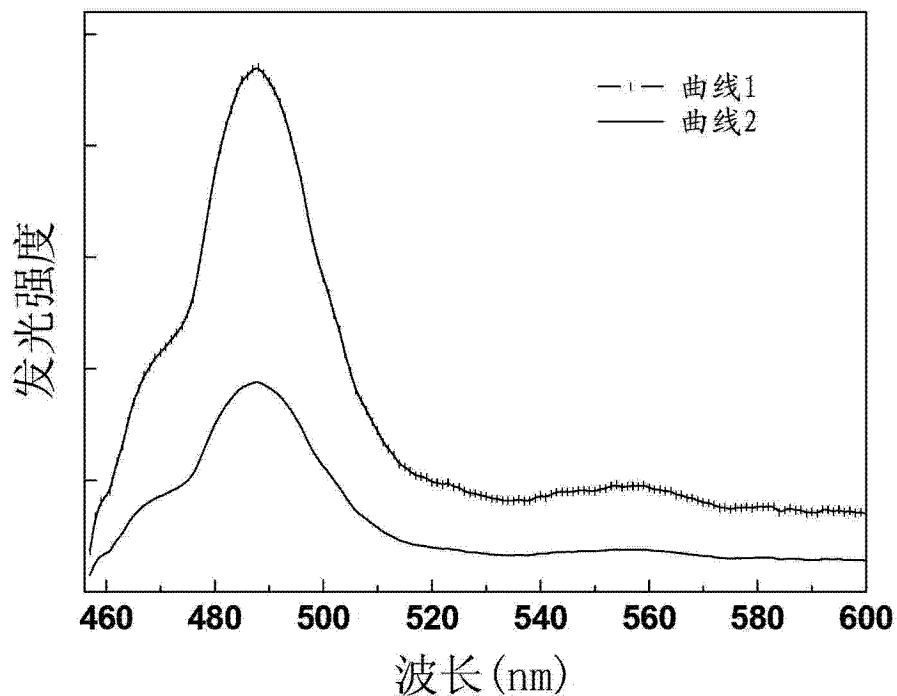


图 2

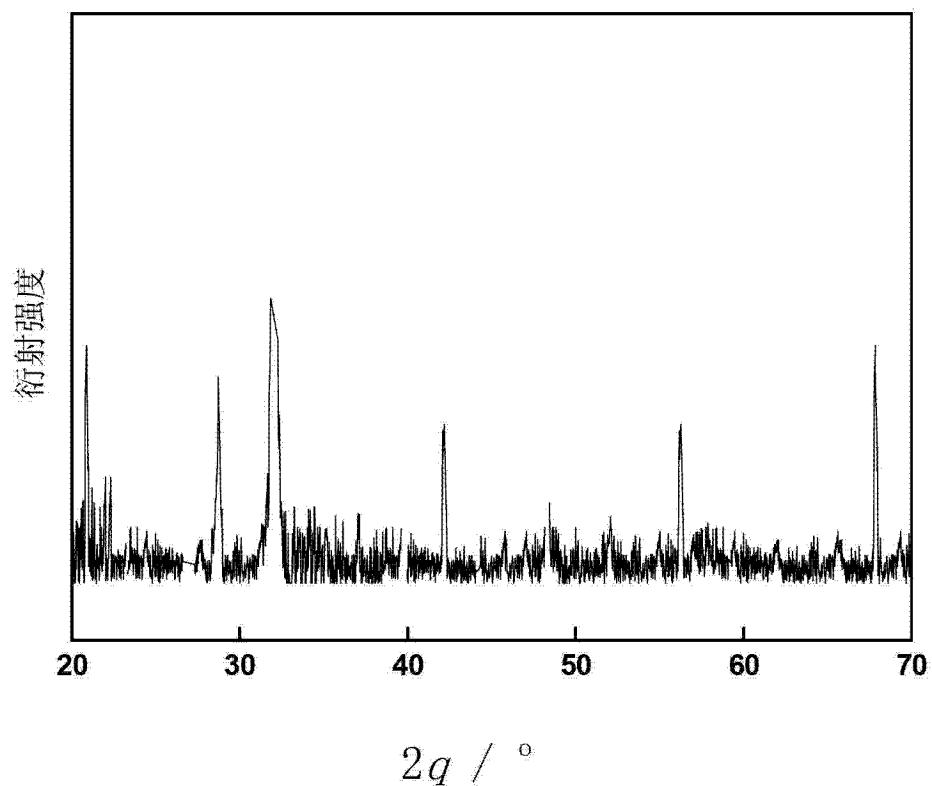


图 3

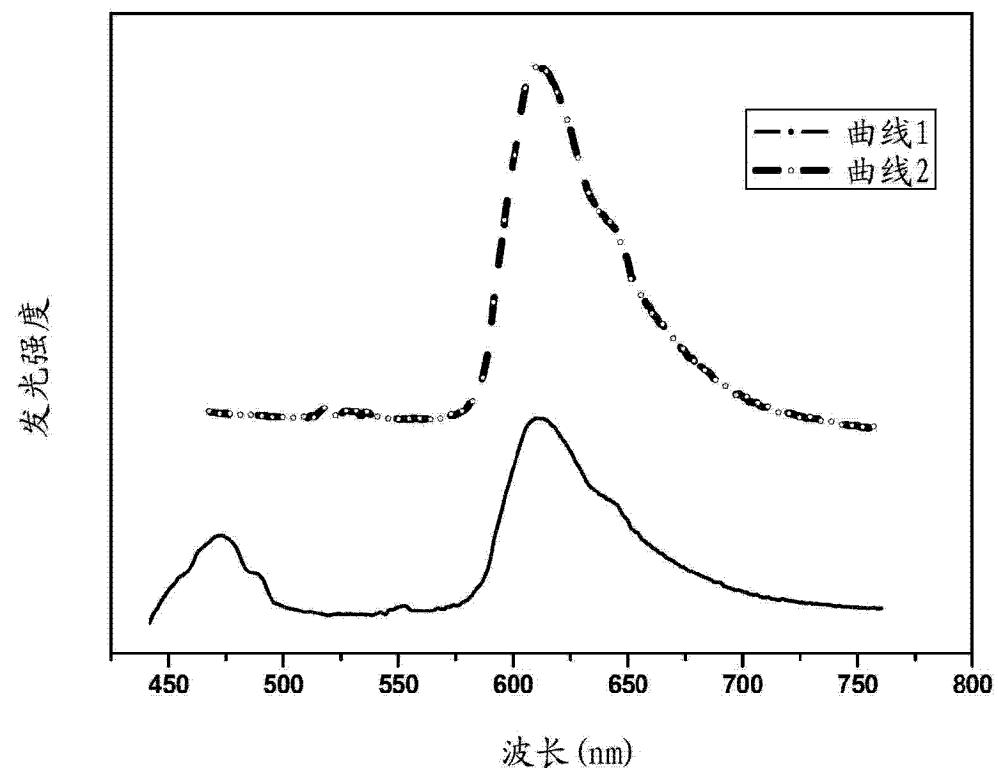


图 4

专利名称(译)	钬镱掺杂氟化铅上转换发光材料、制备方法及其应用		
公开(公告)号	<a href="#">CN104099094A</a>	公开(公告)日	2014-10-15
申请号	CN201310121139.7	申请日	2013-04-09
[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 H01L33/50		
代理人(译)	熊永强		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">Sipo</a>		

## 摘要(译)

一种钬镱掺杂氟化铅上转换发光材料，具有如下化学通的 $PbF_4 : xHo^{3+}, yYb^{3+}$ ，其中， $x$ 为 $0.01 \sim 0.08$ ， $y$ 为 $0 \sim 0.1$ 。该钬镱掺杂氟化铅上转换发光材料的光致发光光谱中，钬镱掺杂氟化铅上转换发光材料的激发波长为 $640nm$ ，在 $490nm$ 波长区由 $Ho^{3+}$ 离子 $5F_3 \rightarrow 5I_8$ 的跃迁辐射形成发光峰，可以作为蓝光发光材料。本发明还提供该钬镱掺杂氟化铅上转换发光材料的制备方法及使用该钬镱掺杂氟化铅上转换发光材料的有机发光二极管。

