(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 104059649 A
(43)申请公布日 2014.09.24

(21)申请号 201310091464.3

(22)申请日 2013.03.21

(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 张振华

(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 11/68(2006.01)
H01L 33/50(2010.01)

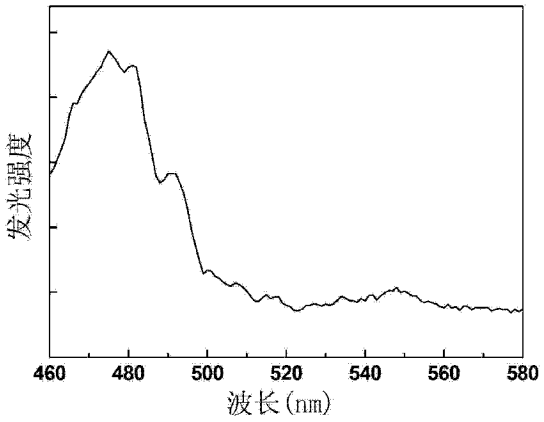
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

铥掺杂铅锗钨氟氧玻璃上转换发光材料、制备方法及其应用

(57)摘要

一种铥掺杂铅锗钨氟氧玻璃上转换发光材料，其化学式为 $aPbF_2-bGeO_2-cWO_3:xTm^{3+}$，其中，a 为 0.15～0.25，b 为 0.45～0.55，c 为 0.25～0.35，x 为 0.008～0.05。该铥掺杂铅锗钨氟氧玻璃上转换发光材料的光致发光光谱中，铥掺杂铅锗钨氟氧玻璃上转换发光材料的激发波长为 796nm，在 475nm 波长区由 Tm^{3+} 离子 $^1G_4\rightarrow{}^3H_6$ 的跃迁辐射形成发光峰，可以作为蓝光发光材料。本发明还提供该铥掺杂铅锗钨氟氧玻璃上转换发光材料的制备方法及使用该铥掺杂铅锗钨氟氧玻璃上转换发光材料的有机发光二极管。



CN 104059649 A

1. 一种铥掺杂铅锗钨氟氧玻璃上转换发光材料，其特征在于：其化学通式为 $aPbF_2-bGeO_2-cWO_3:xTm^{3+}$，其中，a 为 0.15 ～ 0.25，b 为 0.45 ～ 0.55，c 为 0.25 ～ 0.35，x 为 0.008 ～ 0.05。

2. 根据权利要求 1 所述的铥掺杂铅锗钨氟氧玻璃上转换发光材料，其特征在于，所述 a 为 0.18，b 为 0.5，c 为 0.3，x 为 0.02。

3. 一种铥掺杂铅锗钨氟氧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 $aPbF_2-bGeO_2-cWO_3:xTm^{3+}$ 各元素的化学计量比称取 PbF_2，GeO_2，WO_3 和 Tm_2O_3 粉体，其中 a 为 0.15 ～ 0.25，b 为 0.45 ～ 0.55，c 为 0.25 ～ 0.35，x 为 0.008 ～ 0.05；

步骤二、将所述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℃～ 1000℃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躯体冷却到 100℃～ 300℃，再保温 0.5 小时～ 3 小时，冷却到室温，得到化学通式为 $aPbF_2-bGeO_2-cWO_3:xTm^{3+}$ 的铥掺杂铅锗钨氟氧玻璃上转换发光材料。

4. 根据权利要求 3 所述的铥掺杂铅锗钨氟氧玻璃上转换发光材料的制备方法，其特征在于，所述 PbF_2，GeO_2，WO_3 和 Tm_2O_3 粉体各组分摩尔比为（0.15 ～ 0.25）：（0.45 ～ 0.55）：（0.25 ～ 0.35）：（0.008 ～ 0.05）。

5. 根据权利要求 3 所述的铥掺杂铅锗钨氟氧玻璃上转换发光材料的制备方法，其特征在于，所述 PbF_2，GeO_2，WO_3 和 Tm_2O_3 粉体各组分摩尔比为 0.18：0.5：0.3：0.02。

6. 根据权利要求 3 所述的铥掺杂铅锗钨氟氧玻璃上转换发光材料的制备方法，其特征在于，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。

7. 根据权利要求 3 所述的铥掺杂铅锗钨氟氧玻璃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℃下灼烧 3 小时。

8. 根据权利要求 3 所述的铥掺杂铅锗钨氟氧玻璃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 200℃，保温时间为 2 小时。

9. 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铥掺杂铅锗钨氟氧玻璃上转换发光材料，所述铥掺杂铅锗钨氟氧玻璃上转换发光材料的化学式为 $aPbF_2-bGeO_2-cWO_3:xTm^{3+}$，其中，a 为 0.15 ～ 0.25，b 为 0.45 ～ 0.55，c 为 0.25 ～ 0.35，x 为 0.008 ～ 0.05。

10. 根据权利要求 9 所述的有机发光二极管，其特征在于，所述 a 为 0.18，b 为 0.5，c 为 0.3，x 为 0.02。

铥掺杂铅锗钨氟氧玻璃上转换发光材料、制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种铥掺杂铅锗钨氟氧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铥掺杂铅锗钨氟氧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铥掺杂铅锗钨氟氧玻璃上转换发光材料、制备方法及使用该铥掺杂铅锗钨氟氧玻璃上转换发光材料的有机发光二极管。

[0005] 一种铥掺杂铅锗钨氟氧玻璃上转换发光材料,其化学式为 $aPbF_2-bGeO_2-cWO_3:xTm^{3+}$,其中,a为0.15～0.25,b为0.45～0.55,c为0.25～0.35,x为0.008～0.05。

[0006] 所述a为0.18,b为0.5,c为0.3,x为0.02。

[0007] 一种铥掺杂铅锗钨氟氧玻璃上转换发光材料的制备方法,包括以下步骤

[0008] 步骤一、根据 $aPbF_2-bGeO_2-cWO_3:xTm^{3+}$ 各元素的化学计量比称取 PbF_2,GeO_2,WO_3 和 Tm_2O_3 粉体,其中a为0.15～0.25,b为0.45～0.55,c为0.25～0.35,x为0.008～0.05;

[0009] 步骤二、将所述步骤一中称取的粉体混合均匀得到前驱体;

[0010] 步骤三、将所述步骤二中的前驱体在800℃～1000℃下灼烧0.5小时～5小时,

[0011] 步骤四、将所述步骤三中处理后的前躯体冷却到100℃～300℃,再保温0.5小时～3小时,冷却到室温,得到化学通式为 $aPbF_2-bGeO_2-cWO_3:xTm^{3+}$ 的铥掺杂铅锗钨氟氧玻璃上转换发光材料。

[0012] 所述 PbF_2,GeO_2,WO_3 和 Tm_2O_3 粉体各组分摩尔比为(0.15～0.25):(0.45～0.55):(0.25～0.35)。

[0013] 所述 PbF_2,GeO_2,WO_3 和 Tm_2O_3 粉体各组分摩尔比为0.18:0.5:0.3:0.02。

[0014] 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。

[0015] 步骤三中将所述前驱体在900℃下灼烧3小时。

[0016] 步骤四中的冷却温度为200℃,保温时间为2小时。

[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，其特征在于，所述透明封装层中分散有铥掺杂铅锗钨氟氧玻璃上转换发光材料，所述铥掺杂铅锗钨氟氧玻璃上转换发光材料的化学式为 $aPbF_2-bGeO_2-cWO_3:xTm^{3+}$，其中，a 为 0.15～0.25，b 为 0.45～0.55，c 为 0.25～0.35，x 为 0.008～0.05。

[0018] a 为 0.18，b 为 0.5，c 为 0.3，x 为 0.02。

[0019] 上述铥掺杂铅锗钨氟氧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；制备的铥掺杂铅锗钨氟氧玻璃上转换发光材料的光致发光光谱中，铥掺杂铅锗钨氟氧玻璃上转换发光材料的激发波长为 796nm，在 475nm 波长区由 Tm^{3+} 离子 $^1G_4\rightarrow{}^3H_6$ 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 制备的铥掺杂铅锗钨氟氧玻璃上转换发光材料的光致发光谱图。

[0022] 图 3 为实施例 1 制备的铥掺杂铅锗钨氟氧玻璃上转换发光材料的拉曼光谱。

[0023] 图 4 为实施例 1 制备的透明封装层中掺杂有铥掺杂铅锗钨氟氧玻璃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

[0024] 下面结合附图和具体实施例对铥掺杂铅锗钨氟氧玻璃上转换发光材料及其制备方法进一步阐明。

[0025] 一实施方式的铥掺杂铅锗钨氟氧玻璃上转换发光材料，其化学式为 $aPbF_2-bGeO_2-cWO_3:xTm^{3+}$，其中，a 为 0.15～0.25，b 为 0.45～0.55，c 为 0.25～0.35，x 为 0.008～0.05。

[0026] 优选的，a 为 0.18，b 为 0.5，c 为 0.3，x 为 0.02。

[0027] 该铥掺杂铅锗钨氟氧玻璃上转换发光材料的光致发光光谱中，铥掺杂铅锗钨氟氧玻璃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，Tm^{3+} 离子就处于了 $^1G_4$ 激发态，然后向 $^3H_6$ 跃迁，就发出 475nm 的蓝光，可以作为蓝光发光材料。

[0028] 上述铥掺杂铅锗钨氟氧玻璃上转换发光材料的制备方法，包括以下步骤：

[0029] 步骤 S11、根据 $aPbF_2-bGeO_2-cWO_3:xTm^{3+}$ 各元素的化学计量比称取 PbF_2，GeO_2，WO_3 和 Tm_2O_3 粉体，其中，a 为 0.15～0.25，b 为 0.45～0.55，c 为 0.25～0.35，x 为 0.008～0.05。

[0030] 该步骤中，所述 PbF_2，GeO_2，WO_3 和 Tm_2O_3 粉体各组分摩尔比为（0.15～0.25）：（0.45～0.55）：（0.25～0.35）。

[0031] 该步骤中，优选的，PbF_2，GeO_2，WO_3 和 Tm_2O_3 粉体各组分摩尔比为 0.18：0.5：0.3：0.02。

[0032] 步骤 S13、将步骤 S11 中称取的粉体混合均匀得到前驱体。

[0033] 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。

[0034] 步骤S15、将前驱体在800℃～1000℃下灼烧0.5小时～5小时，

[0035] 优选的，前驱体在900℃下灼烧3小时。

[0036] 步骤S17、将步骤S15中处理后的前躯体之后冷却到100℃～300℃，再保温0.5小时～3小时，冷却到室温，得到化学通式为 $aPbF_2-bGeO_2-cWO_3:xTm^{3+}$ 的铥掺杂铅锗钨氟氧玻璃上转换发光材料，其中，a为0.15～0.25，b为0.45～0.55，c为0.25～0.35，x为0.008～0.05。

[0037] 优选的，将步骤S15中处理后的前躯体冷却到200℃，再保温2小时。

[0038] 上述铥掺杂铅锗钨氟氧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；制备的铥掺杂铅锗钨氟氧玻璃上转换发光材料的光致发光光谱中，铥掺杂铅锗钨氟氧玻璃上转换发光材料的激发波长为796nm，在475nm波长区由 Tm^{3+} 离子 $^1G_4\rightarrow{}^3H_6$ 的跃迁辐射形成发光峰，可以作为蓝光发光材料。

[0039] 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中分散有铥掺杂铅锗钨氟氧玻璃上转换发光材料6，铥掺杂铅锗钨氟氧玻璃上转换发光材料的化学式为 $aPbF_2-bGeO_2-cWO_3:xTm^{3+}$，其中，a为0.15～0.25，b为0.45～0.55，c为0.25～0.35，x为0.008～0.05，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中分散有铥掺杂铅锗钨氟氧玻璃上转换发光材料6发出蓝色光，最后红绿蓝三色就混成白光。

[0040] 下面为具体实施例。

[0041] 实施例1

[0042] 选用纯度为99.99%的粉体，将 PbF_2，GeO_2，WO_3 和 Tm_2O_3 粉体各组分按摩尔比为0.18:0.5:0.3:0.02在刚玉研钵中研磨40分钟使其均匀混合，然后在马弗炉中950℃下灼烧3小时，然后冷却到250℃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 $0.18PbF_2-0.5GeO_2-0.3WO_3:0.02Tm^{3+}$ 上转换荧光粉。

[0043] 有机发光二极管制备的过程

[0044] 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中分散有铥掺杂铅锗钨氟氧玻璃上转换发光材料6，铥掺杂铅锗钨氟氧玻璃上转换发光材料的化学式为 $0.18PbF_2-0.5GeO_2-0.3WO_3:0.02Tm^{3+}$。

[0045] 请参阅图2，图2所示为得到的铥掺杂铅锗钨氟氧玻璃上转换发光材料的光致发光光谱图。由图2可以看出，本实施例得到的铥掺杂铅锗钨氟氧玻璃上转换发光材料的激发波长为796nm，在475nm波长区由 Tm^{3+} 离子 $^1G_4\rightarrow{}^3H_6$ 的跃迁辐射形成发光峰，该铥掺杂铅锗钨氟氧玻璃上转换发光材料可作为蓝光发光材料。

[0046] 请参阅图3，图3中曲线为实施1制备的铥掺杂铅锗钨氟氧玻璃上转换发光材料的拉曼光谱，图中的拉曼峰所示为铅锗钨氟氧玻璃特征峰，没有出现掺杂元素以及其它杂质的峰，说明掺杂元素与基质材料形成了良好的键合。

[0047] 请参阅图4，图4曲线1为透明封装层中掺杂有铥掺杂铅锗钨氟氧玻璃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铥掺杂铅锗

钨氟氧玻璃上转换发光材料料的对比。图中可看出，铥掺杂铅锗钨氟氧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。

[0048] 实施例 2

[0049] 选用纯度为 99.99% 的粉体，将 PbF_2，GeO_2，WO_3 和 Tm_2O_3 粉体各组分按摩尔比为 0.15 :0.55 :0.292 :0.008 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 3 小时，然后冷却到 100℃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 $0.15PbF_2 - 0.55GeO_2 - 0.292WO_3 :0.008Tm^{3+}$ 的上转换荧光粉。

[0050] 实施例 3

[0051] 选用纯度为 99.99% 的粉体，将 PbF_2，GeO_2，WO_3 和 Tm_2O_3 粉体各组分按摩尔数为 0.25 :0.45 :0.25 :0.05，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 3 小时，然后冷却到 500℃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 $0.25PbF_2 - 0.45GeO_2 - 0.25WO_3 :0.05Tm^{3+}$ 的上转换荧光粉。

[0052] 实施例 4

[0053] 选用纯度为 99.99% 的粉体，将 PbF_2，GeO_2，WO_3 和 Tm_2O_3 粉体各组分按摩尔数为 0.18 :0.46 :0.35 :0.01 在刚玉研钵中研磨 30 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 250℃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 $0.18PbF_2 - 0.46GeO_2 - 0.35WO_3 :0.01Tm^{3+}$ 的上转换荧光粉。

[0054] 实施例 5

[0055] 选用纯度为 99.99% 的粉体，将 PbF_2，GeO_2，WO_3 和 Tm_2O_3 粉体各组分按摩尔数为 0.23 :0.47 :0.28 :0.02，在刚玉研钵中研磨 60 分钟使其均匀混合，然后在马弗炉中 800℃下灼烧 2 小时，然后冷却到 100℃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 $0.23PbF_2 - 0.47GeO_2 - 0.28WO_3 :0.02Tm^{3+}$ 的上转换荧光粉。

[0056] 实施例 6

[0057] 选用纯度为 99.99% 的粉体，将 PbF_2，GeO_2，WO_3 和 Tm_2O_3 粉体各组分按摩尔数为 0.2 : 0.45 :0.32 :0.03，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 0.5 小时，然后冷却到 500℃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 $0.2PbF_2 - 0.45GeO_2 - 0.32WO_3 :0.03Tm^{3+}$ 的上转换荧光粉。

[0058] 实施例 7

[0059] 选用纯度为 99.99% 的粉体，将 PbF_2，GeO_2，WO_3 和 Tm_2O_3 粉体各组分按摩尔数为 0.22 :0.48 :0.26 :0.04，在刚玉研钵中研磨 40 分钟使其均匀混合，然后在马弗炉中 950℃下灼烧 3 小时，然后冷却到 250℃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 $0.22PbF_2 - 0.48GeO_2 - 0.26WO_3 :0.04Tm^{3+}$ 的上转换荧光粉。

[0060] 实施例 8

[0061] 选用纯度为 99.99% 的粉体，将 PbF_2，GeO_2，WO_3 和 Tm_2O_3 粉体各组分按摩尔数为 0.23 :0.45 :0.27 :0.05，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 2 小时，然后冷却到 100℃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 $0.23PbF_2 - 0.45GeO_2 - 0.27WO_3 :0.05Tm^{3+}$ 的上转换荧光粉。

[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。

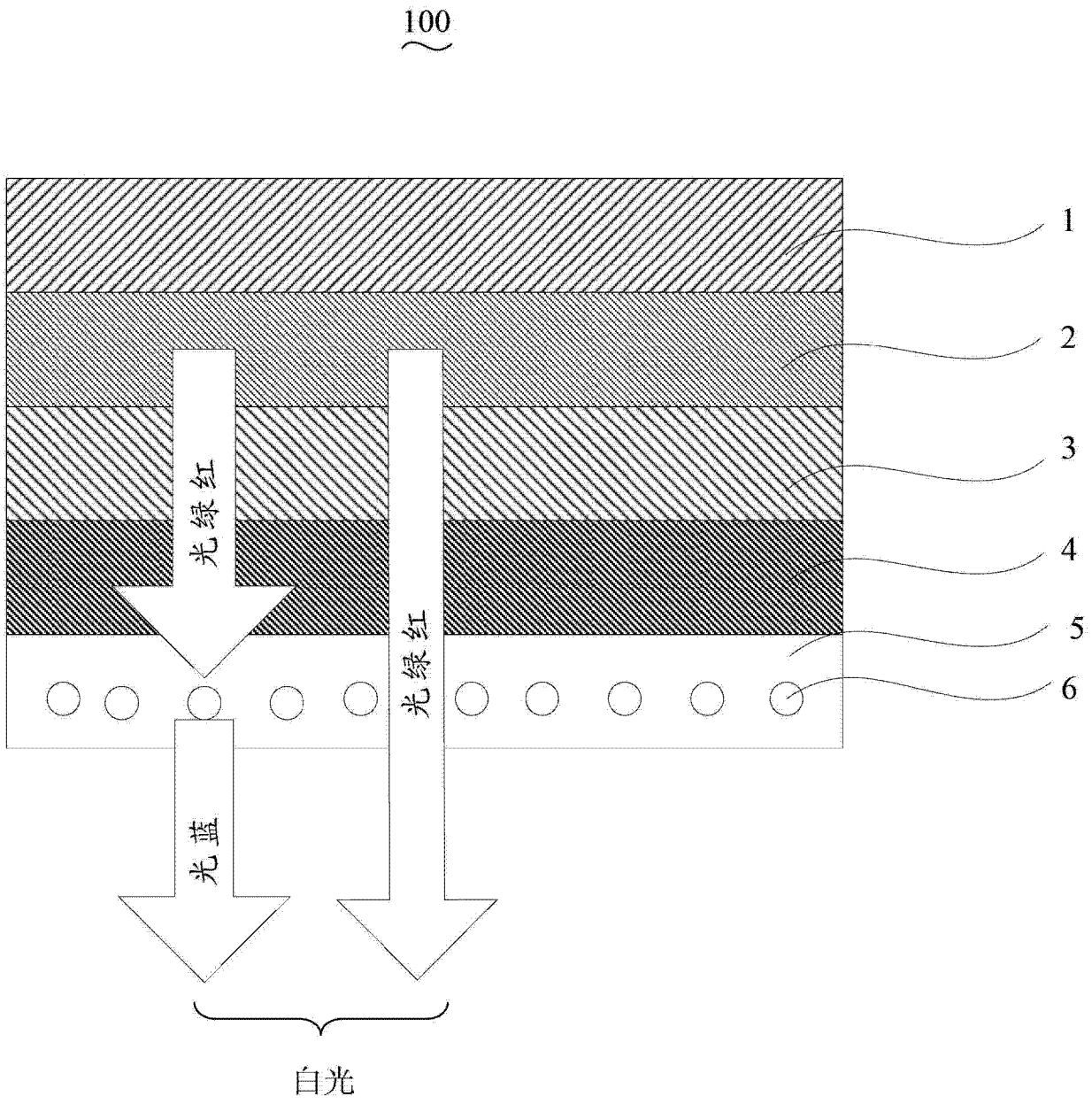


图 1

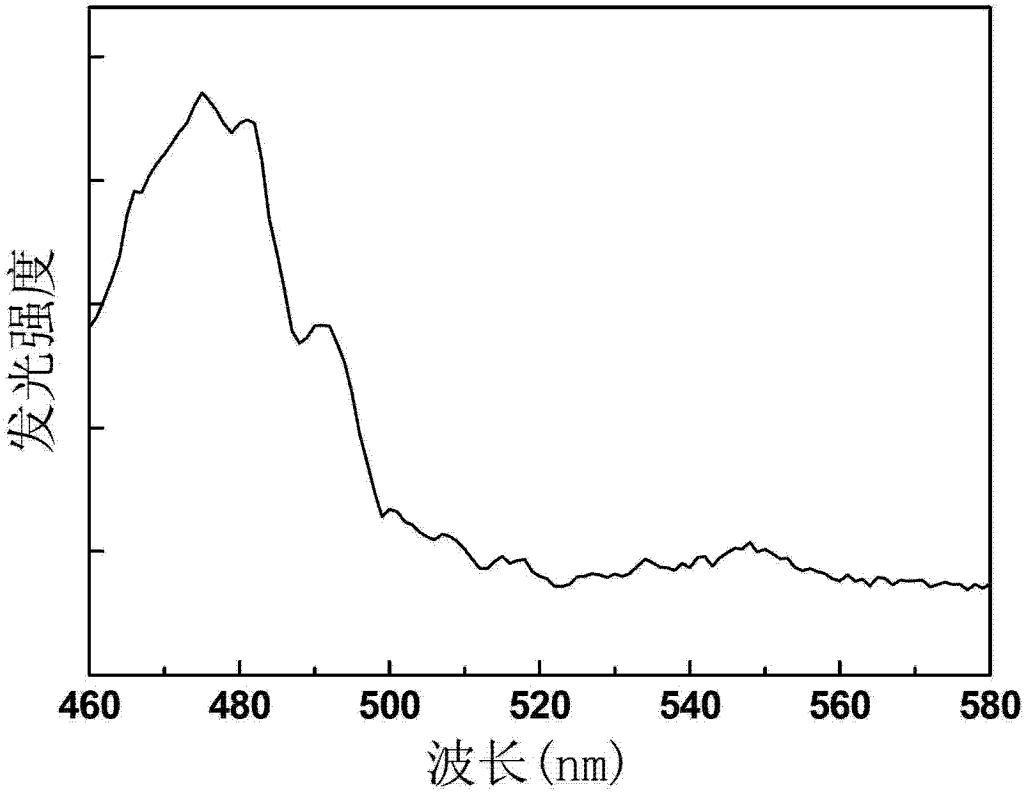

发光强度
460
480
500
520
540
560
580
波长(nm)

图 2

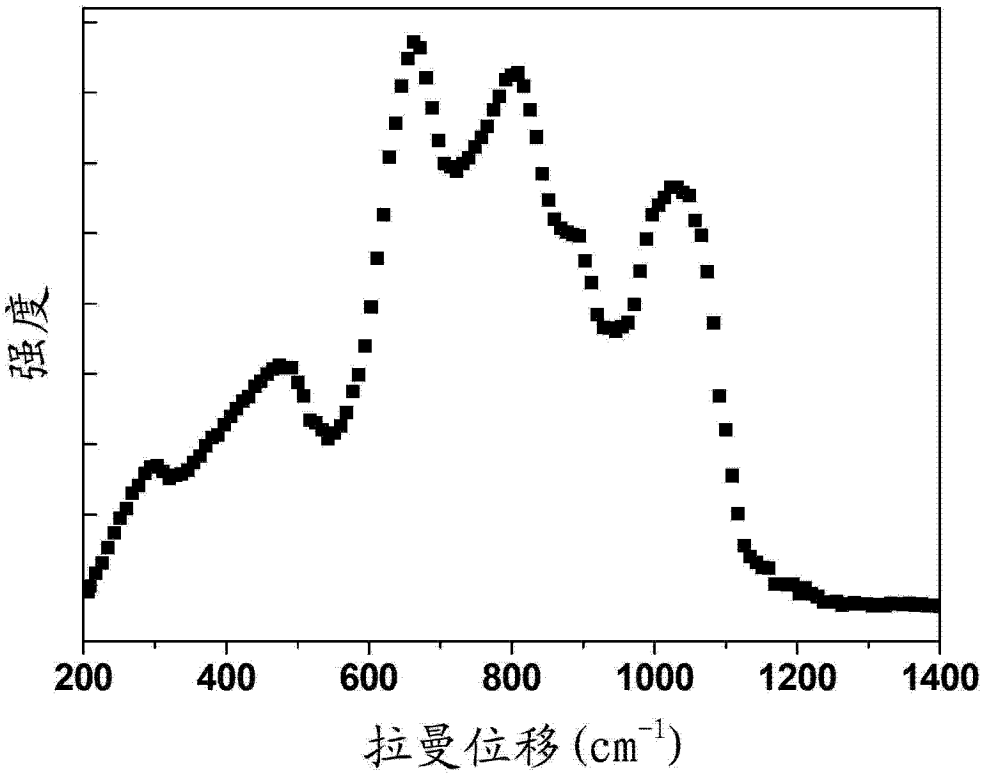

强度
200
400
600
800
1000
1200
1400
拉曼位移(cm^{-1})

图 3

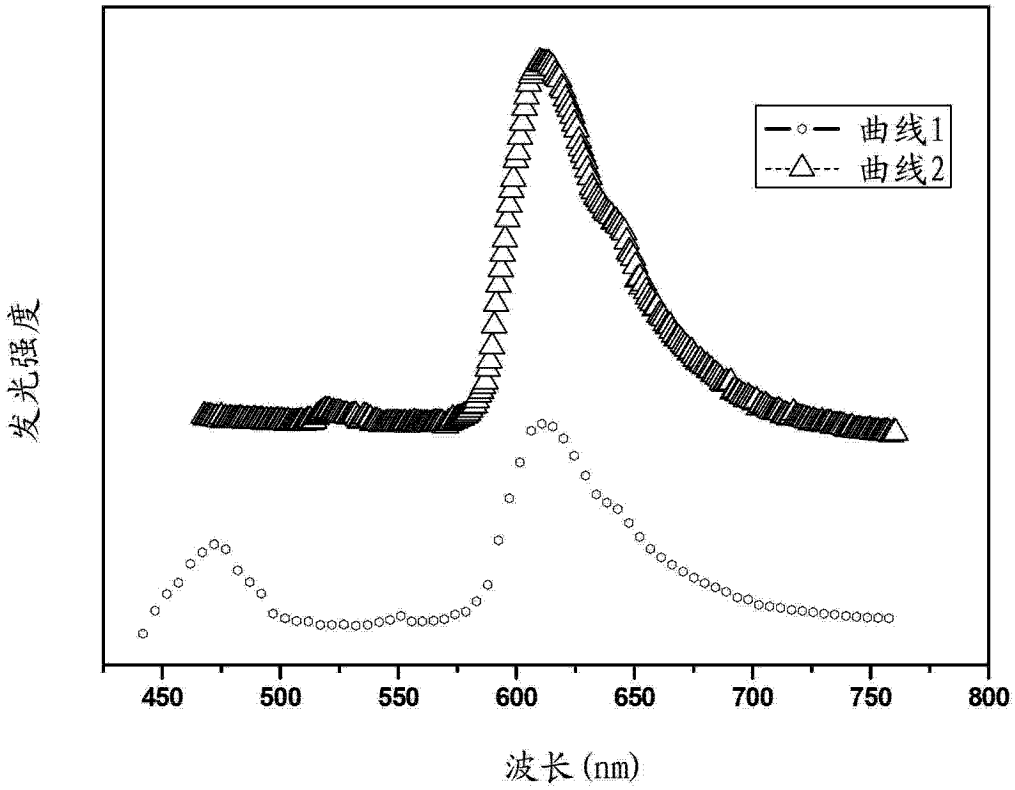
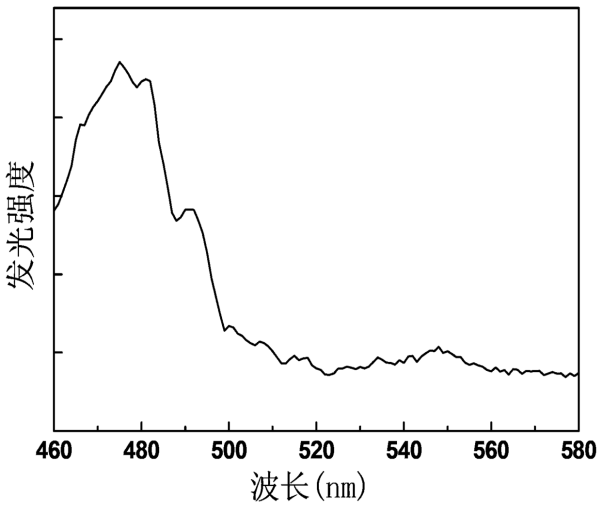


图 4

专利名称(译)	铥掺杂铅锗钨氟氧玻璃上转换发光材料、制备方法及其应用		
公开(公告)号	CN104059649A	公开(公告)日	2014-09-24
申请号	CN201310091464.3	申请日	2013-03-21
[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 张振华		
发明人	周明杰 王平 陈吉星 张振华		
IPC分类号	C09K11/68 H01L33/50		
代理人(译)	熊永强		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种铥掺杂铅锗钨氟氧玻璃上转换发光材料，其化学式为aPbF2 - bGeO2 - cWO3：xTm3+，其中，a为0.15～0.25，b为0.45～0.55，c为0.25～0.35，x为0.008～0.05。该铥掺杂铅锗钨氟氧玻璃上转换发光材料的光致发光光谱中，铥掺杂铅锗钨氟氧玻璃上转换发光材料的激发波长为796nm，在475nm波长区由Tm3+离子1G4→3H6的跃迁辐射形成发光峰，可以作为蓝光发光材料。本发明还提供该铥掺杂铅锗钨氟氧玻璃上转换发光材料的制备方法及使用该铥掺杂铅锗钨氟氧玻璃上转换发光材料的有机发光二极管。