



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0029937

(51)^{2006.01} C09K 11/08; C09K 11/88; C09K 11/76; (13) B
C09K 11/66; C09K 11/74

(21) 1-2017-05164

(22) 20/12/2017

(30) 16206290.5 22/12/2016 EP

(45) 25/11/2021 404

(43) 25/06/2018 363A

(73) AVANTAMA AG (CH)

Laubisrütistrasse 50 8712 Stäfa (CH)

(72) Maksym Kovalenko (UA); Norman Albert Lüchinger (CH); Bogdan Benin (US);
Dmitry Dirin (RU).

(74) Công ty Cổ phần Sở hữu công nghiệp INVESTIP (INVESTIP)

(54) VẬT LIỆU COMPOZIT PHÁT QUANG, CHẾ PHẨM VÀ THIẾT BỊ BAO GỒM
VẬT LIỆU NÀY, VÀ PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT VẬT LIỆU NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến lĩnh vực của các tinh thể phát quang (LC-luminescent crystal), và đề xuất các vật liệu compozit mới, các phương pháp sản xuất chúng và ứng dụng của chúng. Các vật liệu compozit mới này chứa LC được nhúng chìm trong muối vô cơ, chúng phát quang ở mức cao và có độ bền cao. Sáng chế còn đề xuất các chế phẩm, linh kiện và thiết bị chứa các compozit này.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến lĩnh vực của các tinh thể phát quang (LC-luminescent crystal), và đề xuất các vật liệu composít mới, đề xuất các phương pháp sản xuất chúng và các ứng dụng của chúng. Các vật liệu composít mới này chứa LC được nhúng chìm trong muối vô cơ, chúng phát quang ở mức cao và có độ bền cao. Sáng chế còn đề xuất các chế phẩm, linh kiện và thiết bị chứa các composít này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các tinh thể phát quang, cụ thể là các chấm lượng tử, là nhóm vật liệu đã biết. QD như vậy có nhiều ứng dụng trong các sản phẩm công nghiệp và thương mại, bao gồm các thiết bị quang điện như là các điốt phát quang hoặc màn hình, bộ tách sóng quang và bộ quang điện.

Các LC đã biết, cụ thể là thuộc nhóm gồm các perovskit, dễ bị ảnh hưởng bởi oxy và/ hoặc độ ẩm. Để giải quyết vấn đề này, các màng chắn được áp dụng. Các màng chắn như vậy bị coi là có nhược điểm, do chi phí của nó và các bước sản xuất bổ sung.

Yang et al (*J. Mater. Chem. C*, 2016, DOI: 10,1039/C6TC04069A) mô tả sự tổng hợp các nanocomposít $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3/\text{NaNO}_3$ phát quang với độ bền được tăng cường. Sự tổng hợp này liên quan đến quá trình tái kết tủa và sự có mặt của các chất gắn mũ. Việc sử dụng cả hai, chất gắn mũ và lượng lớn dung môi, là nhược điểm của sự tổng hợp được mô tả trong tài liệu này. Yang cũng trình bày về độ bền nhiệt, mà giảm 30% trong vòng 5 giờ khi xử lý nhiệt ở 100°C . Mặc dù điều này và sự cải thiện so với các LC thuần túy, nhưng độ bền của các nanocomposít vẫn được cho là không đủ đối với nhiều ứng dụng thương mại.

Babin et al (*Chemical Physics Letters* 314 _1999. 31–36) mô tả sự phát quang phân cực của các tinh thể nano CsPbBr_3 trong đơn tinh thể CsBr:Pb . Babin mô tả cơ chế bên trong quang phát quang. Vật liệu được mô tả trong tài liệu này được xác định là chứa nồng độ vật liệu phát quang rất thấp, 0,01% và 0,3 %mol. Tài liệu này cũng thừa nhận rằng các tinh thể nano với kích cỡ khác nhau thu được bởi quy trình tổng hợp của họ. Sự phát quang được quan sát thấy là rất thấp và không phù hợp đối với nhiều ứng dụng thương mại. Các tác giả nghiên cứu về việc sử dụng các vật liệu như vậy trong các

thiết bị đo (chất phát sáng nhấp nháy).

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Như vậy, mục đích của sáng chế là giảm thiểu ít nhất một số trong những hạn chế được đề cập trong phần tình trạng kỹ thuật. Cụ thể là, mục đích của sáng chế là tạo ra các vật liệu phát quang mà biểu thị độ bền cao và phát quang mạnh một cách đồng thời, thích hợp với nhiều ứng dụng khác nhau, bao gồm các thiết bị quang điện. Mục đích của sáng chế còn là đưa ra các phương pháp sản xuất LC, tạo điều kiện thuận lợi để sản xuất thương mại.

Một hoặc nhiều trong số các mục tiêu này đạt được nhờ vật liệu composit như được xác định trong điểm 1, và phương pháp như được xác định trong điểm 15. Các khía cạnh khác của sáng chế được mô tả trong phần mô tả và phần yêu cầu bảo hộ độc lập, các phương án được ưu tiên được mô tả trong phần mô tả và phần yêu cầu bảo hộ phụ thuộc. Cụ thể, sáng chế đề xuất:

- vật liệu composit bao gồm nền và được nhúng chìm trong đó các tinh thể phát quang (khía cạnh thứ nhất);
- các chế phẩm lỏng hoặc rắn bao gồm vật liệu composit và polyme (khía cạnh thứ hai);
- linh kiện bao gồm chế phẩm và nền (khía cạnh thứ ba);
- thiết bị chứa linh kiện và nguồn ánh sáng (khía cạnh thứ tư);
- các ứng dụng của các vật liệu composit, chế phẩm và thiết bị (khía cạnh thứ năm);
- các phương pháp sản xuất vật liệu composit, chế phẩm, linh kiện và thiết bị này (khía cạnh thứ sáu);

Mô tả vắn tắt hình vẽ

Sáng chế sẽ được hiểu rõ hơn nhờ với sự tham chiếu đến phần hình vẽ.

Fig.1 biểu thị vật liệu thu được theo ví dụ 1, CsPbBr₃@KBr, từ trên xuống dưới: Vật liệu composit trong ánh sáng nhìn thấy, vật liệu composit trong tia UV, ảnh từ hiển vi của vật liệu composit được đặt trên nền thủy tinh, ảnh từ kính hiển vi điện tử truyền qua của vật liệu composit.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế sẽ được mô tả chi tiết dưới đây. Cần hiểu rằng các phương án, các phương án ưu tiên và các khoảng khác nhau như được đưa ra/mô tả trong phần mô tả này có thể được kết hợp tùy ý. Ngoài ra, phụ thuộc vào phương án cụ thể, các định nghĩa, các phương án hoặc các khoảng được chọn có thể không áp dụng.

Trừ khi điều ngược lại được đề cập, các định nghĩa sau sẽ áp dụng trong bản mô tả này.

Các thuật ngữ chỉ số ít và các thuật ngữ tương tự được sử dụng trong ngữ cảnh của sáng chế được hiểu là bao gồm số ít và số nhiều trừ khi điều ngược lại được chỉ ra trong bản mô tả hoặc mâu thuẫn rõ ràng với ngữ cảnh. Ngoài ra, các thuật ngữ “bao gồm”, “chứa” và “gồm” được sử dụng trong bản mô tả theo nghĩa rộng, không giới hạn của nó. Thuật ngữ “chứa” sẽ bao gồm “gồm” và “bao gồm”. Các tỷ lệ phần trăm được hiểu là % theo trọng lượng, trừ khi điều ngược lại được chỉ ra trong bản mô tả hoặc mâu thuẫn rõ ràng với ngữ cảnh

Thuật ngữ “các tinh thể phát quang” (LC) đã được biết đến trong lĩnh vực kỹ thuật này và liên quan đến các tinh thể có kích cỡ từ 3nm đến 500nm, tạo ra các vật liệu bán dẫn. Thuật ngữ này bao gồm các chấm lượng tử, điển hình là có kích cỡ nằm trong khoảng từ 3nm đến 15nm và các tinh thể nano, điển hình là có kích cỡ nằm trong khoảng từ 1nm và đến 100nm (tốt hơn là lên đến 50nm) và các tinh thể, điển hình là có kích cỡ nằm trong khoảng từ 100nm đến 500nm. Tốt hơn là, các tinh thể phát quang là các tinh thể gần như là đẳng cự (như hình cầu hoặc hình khối). Các hạt được coi gần như là đẳng cự, trong trường hợp tỷ lệ khung hình (chiều dài nhất : chiều ngắn nhất) của cả 3 chiều trục giao là 1 - 2.

LC biểu thị, khi thuật ngữ này chỉ ra, tính phát quang. Trong ngữ cảnh của sáng chế, thuật ngữ tinh thể phát quang bao gồm, các hạt ở dạng các đơn tinh thể và các hạt đa tinh thể. Trong trường hợp thứ hai, một hạt có thể bao gồm một vài miền tinh thể (các hạt), được nối nhờ các đường bao pha tinh thể hoặc đường bao pha vô định hình. Tinh thể phát quang được phân tách theo không gian khỏi các hạt khác do sự có mặt của nền. Tinh thể phát quang là vật liệu bán dẫn mà biểu lộ năng lượng vùng cấm trực tiếp (điển hình là trong khoảng 1,1 – 3,8eV, điển hình hơn là 1,4 – 3,5eV, thậm chí điển hình hơn là 1,7 – 3,2eV). Sau khi độ rọi bằng bức xạ điện từ bằng hoặc cao hơn năng lượng vùng cấm này, điện tử của vùng hóa trị được kích thích đến vùng dẫn để lại lỗ trống điện tử

trong vùng hóa trị. Exciton (cặp điện tử-lỗ trống) tạo thành, sau đó, tái kết hợp bức xạ ở dạng quang phát quang, với cường độ tối đa được định tâm xung quanh trị số năng lượng vùng cấm LC và thể hiện hiệu suất lượng tử quang phát quang là ít nhất 1%. Tiếp xúc với các nguồn điện tử và lỗ trống điện tử bên ngoài, LC có thể thể hiện điện phát quang. Theo ngữ cảnh của sáng chế, các LC không thể hiện cơ phát quang (ví dụ phát quang do áp suất cao), hóa phát quang, điện hóa phát quang hay là nhiệt phát quang.

Thuật ngữ “dung môi” đã được biết đến trong lĩnh vực kỹ thuật này và đề cập đến các phân tử hữu cơ lỏng có khả năng hòa tan vật liệu rắn.

Trong trường hợp với chế phẩm theo khía cạnh thứ hai, cụ thể là dung môi bao gồm các hydrocacbon béo, các hydrocacbon thơm, các ete (bao gồm glycol-ete), các este, rượu, xeton, amin, amit, sulfon, phosphin, alkylcarbonat. Các chất hữu cơ nêu trên có thể được thể hoặc không được thể bởi một hoặc nhiều phân tử thế, ví dụ bởi halogenua (như flo), hydroxy, C1-4 alkoxy (như metoxy hoặc etoxy) và alkyl (như metyl, etyl, isopropyl). Các chất hữu cơ nêu trên bao gồm các chất dẫn xuất mạch thẳng, phân nhánh và vòng. Cũng có thể có các liên kết không no trong phân tử này. Các hợp chất nêu trên điển hình là có 4-24 nguyên tử cacbon, tốt hơn là 5-12 nguyên tử cacbon, tốt nhất là 6-10 nguyên tử cacbon.

Trong trường hợp tổng hợp compozit theo khía cạnh thứ sáu, cụ thể là dung môi đề cập đến các dung môi hữu cơ phân cực, như dimethylsulfoxit (DMSO) và N-metylformamit (MFA).

Các thuật ngữ “chất hoạt động bề mặt”, “phối tử”, “tác nhân phân tán” và “chất phân tán” đã được biết đến trong lĩnh vực kỹ thuật và về cơ bản là có cùng ý nghĩa. Trong ngữ cảnh của sáng chế, các thuật ngữ này biểu thị các phân tử hữu cơ, thay vì dung môi và thay vì các ion hữu cơ, có công thức (I) và (II), mà được sử dụng trong huyền phù hoặc thể keo để cải thiện sự phân tách của các hạt và để ngăn cản sự kết tụ hoặc sự sa lắng. Các chất hoạt động bề mặt đặc trưng là chứa các nhóm chức phân cực ở một đầu và các nhóm không phân cực ở một đầu.

Thuật ngữ “polyme” đã được biết đến và bao gồm các vật liệu tổng hợp hữu cơ và các vật liệu tổng hợp vô cơ, đặc biệt là các vật liệu tổng hợp hữu cơ. Thuật ngữ “tiền polyme” sẽ bao gồm các monome và các oligome.

Thuật ngữ “huyền phù” đã được biết đến và đề cập đến dịch không đồng nhất của pha bên trong (i.p.) mà là chất rắn và pha bên ngoài (e.p.) là chất lỏng. pha bên ngoài

bao gồm một hoặc nhiều tác nhân phân tán/ chất hoạt động bề mặt, tùy ý là một hoặc nhiều dung môi và tùy ý là một hoặc nhiều tiền-polyme.

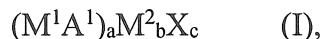
Thuật ngữ “chấm lượng tử” (QD) đã được biết đến và cụ thể là đề cập đến các tinh thể nano của chất bán dẫn mà có đường kính điển hình là giữa 3-15nm. Trong khoảng này, đường kính vật lý của QD nhỏ hơn bán kính Bo kích thích khối, khiến tác động hạn chế lượng tử chiếm ưu thế. Kết quả là, các trạng thái điện tử của QD, và do đó năng lượng vùng cấm, là một hàm số của thành phần và kích cỡ vật lý của QD, tức là màu sắc của hấp thụ/ phát xạ có liên quan đến kích cỡ của QD. Chất lượng quang của mẫu QD có liên quan trực tiếp với độ đồng nhất của chúng (các QD càng đơn phân tán càng có FWHM phát xạ nhỏ). Khi QD đạt đến kích cỡ lớn hơn bán kính Bo, tác động hạn chế lượng tử bị cản trở và mẫu này có thể không phát quang nữa do quá trình không bức xạ để tái tổ hợp exciton có thể chiếm ưu thế. Như vậy, các QD là phân nhóm đặc biệt của các tinh thể nano, được xác định cụ thể bởi kích cỡ và sự phân bố kích cỡ hẹp của nó. Các đặc tính của các QD có liên quan trực tiếp đến các tham số này.

Thuật ngữ “xử lý dung dịch” đã được biết đến trong lĩnh vực kỹ thuật và biểu thị ứng dụng của màng phủ hoặc màng mỏng với nền bằng việc sử dụng vật liệu ban đầu dựa trên dung dịch (- chất lỏng). Theo ngữ cảnh của sáng chế, xử lý dung dịch đề cập đến sự sản xuất các sản phẩm thương mại, như các thiết bị điện tử, các thiết bị quang, và các vật dụng chứa lớp phủ (trang trí) và còn đến sự sản xuất các linh kiện/ hàng hóa trung gian chứa composit như được mô tả ở đây. Điển hình là, ứng dụng của (các) huyền phù này được thực hiện ở các điều kiện môi trường xung quanh.

Theo khía cạnh thứ nhất, sáng chế đề cập đến vật liệu composit gồm nền và được nhúng chìm bên trong đó là các tinh thể phát quang (LC), như được xác định dưới đây. Ngạc nhiên phát hiện được rằng các LC bên trong vật liệu nền này bền với oxy và độ ẩm của môi trường xung quanh. Ngoài ra, phát hiện được rằng các vật liệu composit này có thể được xử lý theo các thông thường, tức là được ghép với các polyme để tạo ra các chế phẩm như được mô tả dưới đây và để thu được các linh kiện và thiết bị như được thảo luận dưới đây. Phát hiện được rằng các vật liệu composit này có thể chứa nồng độ LC cao mà cho phép sản xuất các thiết bị hiệu năng cao. Khía cạnh này của sáng chế sẽ được giải thích chi tiết hơn dưới đây.

Theo một phương án có lợi, sáng chế đề cập đến vật liệu composit bao gồm nền và được nhúng chìm trong đó các tinh thể phát quang; các tinh thể phát quang được chọn

từ các hợp chất có công thức (I)



trong đó:

A^1 là một hoặc nhiều cation hữu cơ được chọn từ nhóm bao gồm amoni, formamidin, guanidin, imidazol, pyridin, pyrrolidin, thioure được proton hóa,

M^1 là một hoặc nhiều cation kim loại kiềm được chọn từ Cs, Rb, K, Na, Li,

M^2 là một hoặc nhiều cation kim loại được chọn từ nhóm bao gồm Ge, Sn, Pb, Sb, Te và Bi,

X là một hoặc nhiều anion được chọn từ nhóm bao gồm clorua, bromua, iodua, xyanua, thioxyanat, isothioxyanat và sulfua,

a là 1-4,

b là 1-2,

c là 3-9; và

nên được chọn từ các hợp chất có công thức (II)



trong đó:

M^3 là một hoặc nhiều cation kim loại được chọn từ Li, Na, K, Rb, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, Y, Zr, Zn, và Al (tốt hơn là: Li, Na, K, Rb, Mg, Ca, Sr, Ba; tốt nhất là: Na, K, Rb, Ca, Ba);

X^2 là một hoặc nhiều anion được chọn từ nhóm bao gồm các halogenua, các giả halogenua, perclorat, sulfat, sulfit, phosphat và phosphit (tốt hơn là: các halogenua, các giả halogenua, perclorat, sulfat, phosphat),

d là 1 và e là 1, 2 hoặc 3, hoặc

d là 2 và e là 1 hoặc 3, hoặc

d là 3 và e là 1 hoặc 2.

Tinh thể phát quang/Chấm lượng tử có công thức (I): LC/ QD đã được biết đến và được thảo luận trên đây. Như đã trình bày rõ ở trên, các loại LC khác nhau có thể được sử dụng theo sáng chế. Điều này cho phép có thể tinh chỉnh các vị trí đỉnh phát quang, đặc trưng là nằm trong khoảng từ 490 – 660nm. Lưu ý đặc biệt là khoảng quan

trọng của 530nm, tương ứng với ánh sáng xanh lục, có thể được kết hợp với chế phẩm theo sáng chế.

Phương pháp theo sáng chế dùng cho LC/ QD có cỡ trung bình là từ 3nm đến 500nm, cụ thể là 3-100nm. LC/ QD còn có phân bố kích cỡ hẹp, như được biểu thị bởi các trị số FWHM thấp của các đỉnh phát xạ.

Tỷ lệ của $M^1:A^1$ có thể thay đổi trên khoảng rộng, đến mức mà M^1 không có mặt (xem công thức (I-2)) hoặc A^1 không có mặt (xem công thức (I-1)).

Theo một phương án, sáng chế đề cập đến LC/ QD có công thức (I), trong đó M^1 có ở lượng lên đến 90 %mol khi được tính trên cơ sở của M^1+A^1 . Theo phương án này, M^1 và A^1 được phân bố theo thống kê và liên quan đến các hợp chất có công thức (I')



trong đó:

$a' + a'' = 1$ và $a'/(a' + a'') < 0,9$ và $a' > 0$, và các phần tử thể còn lại là như được xác định trong bản mô tả. Trong bản mô tả này, các hợp chất có công thức (I') như vậy còn được đề cập đến là các perovskit vô cơ-hữu cơ, do sự có mặt đồng thời của M^1 và A^1 .

Theo một phương án, sáng chế đề cập đến LC/ QD có công thức (I), trong đó $M^1 = Cs$.

Theo một phương án, sáng chế đề cập đến LC/ QD có công thức (I), trong đó $A^1 = FA$ hoặc MA , tốt hơn là FA .

Theo một phương án, sáng chế đề cập đến LC/ QD có công thức (I), trong đó $M^2 = Pb$.

Theo một phương án khác, sáng chế đề cập đến LC/QD có công thức (I) còn bao gồm các vật liệu được pha tạp, tức là trong đó phần của M^1 được thay thế bằng các kim loại kiềm khác, hoặc trong đó phần của M^2 được thay thế bằng các kim loại chuyển tiếp hoặc kim loại kiềm thổ hiếm khác, hoặc trong đó phần của X được thay thế bằng halogenua khác, hoặc trong đó phần của A^1 được thay thế bằng các cation khác như được xác định trong bản mô tả. Các dopant (tức là các ion thay thế) thường có ở lượng ít hơn 5%, tốt hơn là ít hơn 1% so với ion chúng thay thế.

Các hợp chất có công thức (I) bao gồm các hợp chất tỷ lệ và hợp chất không tỷ lệ. Các hợp chất có công thức (I) là tỷ lệ, trong trường hợp a, b và c là số tự nhiên (tức là các số nguyên dương); chúng không tỷ lệ, trong trường hợp a, b và c là phân số, trừ các số tự nhiên. Theo một phương án, sáng chế đề cập đến LC/ QD có

công thức (I), trong đó $a=1$, $b=1$, $c=3$.

Nhiều loại anion khác nhau, hoặc tổ hợp của các anion, có thể được sử dụng. Theo một phương án, sáng chế đề cập đến LC/ QD có công thức (I), trong đó X là một đơn anion, tốt hơn là được chọn từ nhóm bao gồm Cl, Br và I. Theo một biến thể, sáng chế đề cập đến LC/ QD có công thức (I), trong đó X là tổ hợp của ít nhất hai ion khác nhau. Trong trường hợp này, $c'+c''$ là số tự nhiên từ 3 đến 9 và $c'/c'' > 0,9$, trong đó c' và c'' là các chỉ số của hai anion X khác nhau. Khi sulfua là $2-$, nó tính hai lần khi tính toán c' , c'' .

Thuật ngữ LC cụ thể là bao gồm các tinh thể có cấu trúc perovskit theo công thức (I) và (I'). Như được mô tả chi tiết hơn dưới đây, các LC có công thức (I) bao gồm các cấu trúc Perovskit có các cation vô cơ có công thức (I-1), các cấu trúc Perovskit với cation hữu cơ có công thức (I-2) và các cấu trúc Perovskit không chứa chì có công thức (I-3) có các cation vô cơ hoặc hữu cơ (hoặc hỗn hợp). Trong số các cấu trúc khác nhau của các hợp chất có công thức (I) các cấu trúc sau được phát hiện là đặc biệt có lợi:

- FAPbBr_3 (500-540nm),
- MAPbBr_3 (~530nm)
- CsPbBr_3 (490-520nm),
- CsPbI_3 (650-700nm),
- $\text{CsPbBr}_{3-x}\text{I}_x$ (520-700nm), ($0,1 < x < 3$)
- $\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$ (400-520nm), ($0,1 < x < 3$)
- K_2SnI_6 (~560nm),
- $\text{K}_2\text{SnI}_x\text{Br}_{6-x}$ (~560nm), ($0,2 < x < 6$)
- $\text{K}_2\text{SnI}_x\text{F}_{6-x}$ (~545nm), ($0,2 < x < 6$)
- $\text{Rb}_2\text{SnI}_x\text{Br}_{6-x}$ (~545nm), ($0,2 < x < 6$)
- $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ (~660nm),

Các cấu trúc Perovskit có các cation vô cơ: Theo một phương án, sáng chế đề cập đến LC/ QD có công thức (I-1)



trong đó các phân tử thể là như được xác định trong bản mô tả. Phương án này là có lợi, do các chế phẩm LC vô cơ đầy đủ có thể biểu thị ưu điểm đặc biệt liên quan đến khả năng lặp lại được trong sản xuất của các đặc tính quang (bước sóng phát xạ, QY, FWHM). Ngoài ra, các chế phẩm LC vô cơ đầy đủ có thể biểu thị độ bền hóa học trong

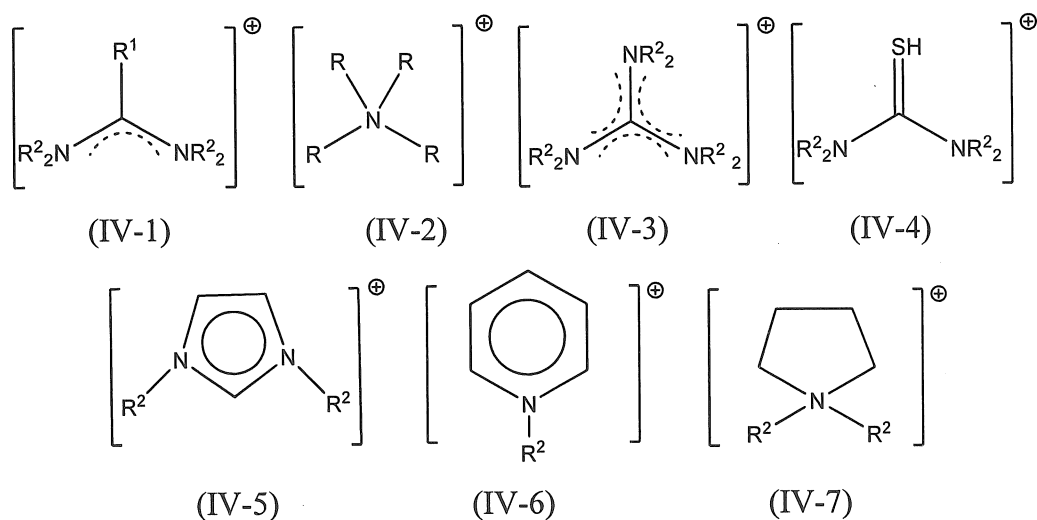
môi trường bazơ (độ pH cao) hoặc khi bị chiếu bức xạ/ kích thích bằng ánh sáng màu xanh lam hoặc trở thành đối tượng của xử lý/ áp lực nhiệt.

Các cấu trúc Perovskit có cation hữu cơ: Như đã thảo luận ở trên, lượng của M^1 có thể thay đổi trên khoảng rộng. Theo một phương án, sáng chế đề cập đến LC/ QD có công thức (I), trong đó M^1 không có mặt. Theo phương án này, sáng chế đề cập đến các hợp chất có công thức (I-2)



trong đó, các phần tử thế là như được xác định trong bản mô tả. Như có thể được thấy từ công thức (I-2) trên, các hợp chất này gồm hai loại cation. Trong khi cation A^1 là cation hữu cơ, cation M^2 là cation kim loại. Trong bản mô tả này, các hợp chất có công thức (I-2) này được gọi là các perovskit hữu cơ, do sự vắng mặt của M^1 . Các vật liệu lai như vậy, cụ thể là ở dạng các tinh thể phát quang perovskit, có các đặc tính hữu ích. Nhiều loại vật liệu lai (I) khác nhau chứa cation hữu cơ A^1 đã được biết đến và thích hợp cho các vật liệu compozit được mô tả ở đây. Phương án này là hữu ích, do các chế phẩm có các cation hữu cơ có thể biểu thị QY rất cao (đặc biệt là quanh sự phát xạ 520-540nm). Ngoài ra, cường độ PL phụ thuộc vào nhiệt độ ít hơn so với các chế phẩm dựa trên Cs mà có thể có lợi cho các ứng dụng cụ thể.

Các cation hữu cơ A^1 thích hợp có thể được chọn từ nhóm bao gồm các cation formamidin (IV-1), các cation amoni (IV-2), các cation guanidin (IV-3), các cation thioure được proton hóa (IV-4), các cation imidazol (IV-5), các cation pyridin (IV-6), các cation pyrrolidin (IV-7),



trong đó các phần tử thế R là, độc lập với nhau, hydro, hoặc C_{1-4} alkyl, hoặc phenyl, hoặc benzyl và trong trường hợp R được nối với cacbon, nó ngoài ra, là, độc lập

với nhau, halogenua hoặc giả halogenua.

Với (IV-1), R^2 tốt hơn là hydro; và R^1 tốt hơn là metyl hoặc hydro hoặc halogenua hoặc giả halogenua. Các cation được ưu tiên được chọn từ nhóm bao gồm axetamidin, formamidin (FA). FA là cation được ưu tiên.

Với (IV-2), R tốt hơn là hydro và metyl, etyl, n-propyl, iso-propyl, n-butyl, iso-butyl, tert-butyl, phenyl, benzyl. Các cation được ưu tiên được chọn từ nhóm bao gồm benzylamoni, iso-butylamoni, n-butylamoni, t-butylamoni, diethylamoni, dimethylamoni, etylamoni, metylamoni (MA), phenethylamoni, iso-propylamoni, n-propylamoni. MA và FA, đặc biệt là MA, là cation được ưu tiên.

Với (IV-3), R^2 tốt hơn là hydro, thu được hợp chất gốc, cation guanidin.

Với (IV-4), R^2 tốt hơn là hydro, thu được hợp chất gốc, thioure được proton hóa cation.

Với (IV-5), R^2 tốt hơn là metyl hoặc hydro. Imidazol là cation được ưu tiên.

Với (IV-6), R^2 tốt hơn là metyl hoặc hydro. Pyridin là cation được ưu tiên.

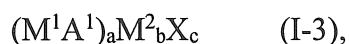
Với (IV-7), R^2 tốt hơn là metyl hoặc hydro. Pyrrolidin là cation được ưu tiên.

Theo một phương án khác, sáng chế đề cập đến LC/ QD có công thức (I-2), được chọn từ

- A^1SnX_3 , (I-2.1)
- $A^1_2SnX_6$, (I-2.2)
- $A^1_3Sb_2X_9$, (I-2.3)
- $A^1_3Bi_2X_9$, (I-2.4) và
- A^1GeX_3 , (I-2.5)

trong đó các phần tử thế là như được xác định trong bản mô tả.

Các cấu trúc Perovskit không chứa chì: Theo một phương án, sáng chế đề cập đến LC/ QD có công thức (I-3).



trong đó, M^2 được chọn từ Ge, Sn, Sb, Te và Bi, tốt hơn là Sn và Sb, và các phần tử thế còn lại là như được xác định trong bản mô tả. Phương án này là hữu ích, do vật liệu thu được không chứa chì và vì vậy tuân thủ tốt nhất các tiêu chuẩn về môi trường.

Cần hiểu rằng sự có mặt của A^1 là bắt buộc đối với các hợp chất có công thức (I-2) và tùy ý đối với các hợp chất có công thức (I) và (I-3) và được loại ra đối với các hợp chất có công thức (I-1). Các hợp chất có công thức (I-2) theo sáng chế do đó được gọi

là các perovskit có cation hữu cơ.

Theo một phương án khác, sáng chế đề cập đến LC/ QD có công thức (I-3), được chọn từ

- $A^1\text{SnX}_3$, (I-3.1)
- $A^1_2\text{SnX}_6$, (I-3.2)
- $A^1_3\text{Sb}_2\text{X}_9$, (I-3.3)
- $A^1_3\text{Bi}_2\text{X}_9$, (I-3.4) và
- $A^1\text{GeX}_3$ (I-3.5)

trong đó các phần tử thế là như được xác định trong bản mô tả.

Nền: Thuật ngữ được biết đến trong lĩnh vực kỹ thuật. Phát hiện ra rằng sự chọn lọc cẩn trọng các vật liệu nền cho phép bền hóa LC/ QD được thảo luận trên đây. Xét về ứng dụng chủ đích, tốt hơn là nền không hấp thụ ánh sáng trong phổ khả kiến. Vật liệu nền chứa (tức là nó gồm, hoặc bao gồm) an muối vô cơ, tốt hơn là như được mô tả trong công thức (II)



trong đó:

M^3 là một hoặc nhiều cation kim loại được chọn từ Li, Na, K, Rb, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, Y, Zr, Zn, và Al;

X^2 là một hoặc nhiều anion được chọn từ nhóm bao gồm các halogenua, các giả halogenua, perclorat, sulfat, sulfit, phosphat và phosphit;

d là 1 và e là 1, 2 hoặc 3, hoặc

d là 2 và e là 1 hoặc 3, hoặc

d là 3 và e là 1 hoặc 2.

M^3 tốt hơn là kim loại được chọn từ nhóm bao gồm Li, Na, K, Rb, Mg, Ca, Sr, và Ba. M^3 đặc biệt tốt hơn là kim loại được chọn từ nhóm bao gồm Na, K, Rb, Ba và Ca.

X^2 tốt hơn là anion được chọn từ các halogenua, các giả halogenua, perclorat, sulfat và phosphat. Tốt nhất là các halogenua.

Các halogenua bao gồm florua, clorua, bromua, và iodua. Các giả halogenua bao gồm các chất tương tự đa nguyên tử của các halogenua, mà có đặc tính hóa học giống như của các halogenua và cho phép chúng thay thế cho các halogenua làm anion trong các muối vô cơ có công thức (II). Các giả halogenua đã được biết đến bởi người có hiểu

biết trong lĩnh vực kỹ thuật và bao gồm CN^- , N_3^- , $(\text{OCN})^-$, $(\text{CNO})^-$, $(\text{SCN})^-$, $(\text{SeCN})^-$; đặc biệt là NCO^- (xyanat), SCN^- (Thioxyanat), NCS^- (Isothioxyanat). Perclorat bao gồm ClO_4^- .

Sulfat bao gồm SO_4^{2-} , và HSO_4^- . Sulfit bao gồm SO_3^{2-} , và HSO_3^- .

Phosphat bao gồm PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- . Phosphit bao gồm HPO_3^{2-} , H_2PO_3^- .

Các vật liệu nền bao gồm các hợp chất có công thức (II) tỷ lệ và không tỷ lệ. Theo một phương án, nền là hợp chất tỷ lệ. Theo một phương án, nền là hợp chất không tỷ lệ. Theo phương án này, các vị trí tinh thể của cation và/ hoặc anion được thay thế bằng/ trộn với các nguyên tố khác.

Thuật ngữ nền cụ thể là bao gồm các muối vô cơ có công thức (II). Như được mô tả chi tiết hơn dưới đây, các nền có công thức (II) bao gồm các halogenua/ các giả halogenua/ perclorat có công thức (II-1), sulfat/ sulfit có công thức (II-2) và phosphat/ phosphit có công thức (II-3).

Các halogenua, các giả halogenua, các perclorat: Theo một phương án, sáng chế đề cập đến các vật liệu composit trong đó nền được chọn từ các hợp chất có công thức (II-1)



trong đó,

X^2 là một hoặc nhiều anion được chọn từ nhóm bao gồm các halogenua, các giả halogenua, perclorat,

M^3 là cation như được xác định trên đây,

d là 1 và e là 1, 2 hoặc 3.

Theo đó, nhóm vật liệu nền này bao gồm các halogenua có công thức (II-Ia) trong đó $\text{X}^2 = \text{halogenua}$; các giả halogenua có công thức (II-Ib) trong đó $\text{X}^2 = \text{giả halogenua}$ và perclorat có công thức (II-Ic) trong đó $\text{X}^2 = \text{ClO}_4^-$.

Sulfat/Sulfit: Theo một phương án, sáng chế đề cập đến các vật liệu composit trong đó nền được chọn từ các hợp chất có công thức (II-2)



trong đó,

X^2 là một hoặc nhiều anion được chọn từ nhóm bao gồm sulfat và sulfit, tốt hơn là từ SO_4^{2-} ,

M^3 là cation như được xác định trên đây

d và e là như được xác định trên đây.

Phosphat/Phosphit: Theo một phương án, sáng chế đề cập đến các vật liệu composit trong đó nền được chọn từ các hợp chất có công thức (II-3)



trong đó,

X^2 là một hoặc nhiều anion được chọn từ nhóm bao gồm phosphat và phosphit, tốt hơn là từ PO_4^{3-} ,

M^3 là cation như được xác định theo điểm 1

d và e là như được xác định theo điểm 1.

Trong số các cấu trúc khác nhau của các hợp chất có công thức (II), các cấu trúc sau được phát hiện là đặc biệt có lợi:

- NaBr, KBr, RbBr, CsBr, BaBr₂, CaBr₂
- KI, NaI
- Na₂SO₄.

Vật liệu composit: Theo sáng chế, rất nhiều LC được nhúng chìm trong nền. Thuật ngữ “nhúng chìm” chỉ ra rằng hầu hết các LC bên trong nền, nhưng một số LC có thể nằm trên bề mặt của nền.

Phát hiện được rằng các LC được bảo vệ khỏi sự phân hủy bởi oxy hoặc độ ẩm. Điều này là một bất ngờ, do vật liệu nền này tan trong nước.

Ngoài ra còn phát hiện được rằng các LC có thể có ở nồng độ cao, như lớn hơn 1% trọng lượng, tốt hơn là lớn hơn 10% trọng lượng. Điều này dẫn đến sự phát quang mức độ cao, mà hiểu nhiên là một đặc tính được mong muốn.

Ngoài ra còn phát hiện được rằng các vật liệu composit này dễ sản xuất và dễ kết hợp thành vật liệu polyme; lại là các đặc tính được mong muốn. Do đó, có thể tránh các chất phụ gia, như các chất hoạt động bề mặt, chất gắn mũ hoặc các phối tử. Theo một phương án, vì vậy sáng chế đề cập đến các vật liệu composit như được mô tả ở đây, không chứa, hoặc về cơ bản là không chứa, các phân tử hữu cơ, và cụ thể là không chứa chất hoạt động bề mặt, phối tử và tác nhân gắn mũ. Thuật ngữ “các phân tử hữu cơ” đề cập đến các hợp chất khác với các hợp chất có công thức (I) và (II) và vì thế, không bị nhầm với cation hữu cơ A^1 được đề cập đến trong trường hợp của các LC có công thức (I). Theo một phương án khác, vì vậy sáng chế đề cập đến các vật liệu composit như

được mô tả ở đây, bao gồm các LC như được mô tả ở đây được nhúng chìm trong nền như được mô tả ở đây.

Sự kết hợp các đặc tính này khiến các vật liệu compozit được mô tả ở đây rất hấp dẫn đối với một số ứng dụng/ sử dụng, như được thảo luận dưới đây.

Tỷ lệ mol LC (I): nền (II) có thể thay đổi trên khoảng rộng; thích hợp là 0,1-50%mol; tốt hơn là 1-50%mol; tốt nhất là 1-20%mol LC trong vật liệu compozit này. Như vậy, các lượng rất cao của các LC, lên đến 50%mol có thể được bền hóa bằng các vật liệu nền như được mô tả ở đây. Điều này được coi là ưu điểm đáng kể so với giải pháp kỹ thuật đã biết. Như một lợi ích ban đầu của những lượng cao này của các LC trong vật liệu compozit, cường độ cao và còn các hiệu suất lượng tử cao (lên đến 90%) được quan sát thấy.

Vật liệu compozit đặc trưng là có ở dạng hạt . Theo một phương án, sáng chế đề cập đến vật liệu compozit như được mô tả ở đây, trong đó vật liệu này là tập hợp các vi hạt. Các vi hạt như vậy tốt hơn là có đường kính là từ 50 đến 200'000nm, đặc biệt tốt hơn là: 50 – 5'000nm về đường kính. Theo một phương án, sáng chế đề cập đến vật liệu compozit như được mô tả ở đây, trong đó các LC này có kích cỡ là từ 3nm đến 500nm, tốt hơn là: 3-100nm, đặc biệt tốt hơn là: 3-50nm. Theo một phương án, sáng chế đề cập đến vật liệu compozit như được mô tả ở đây, trong đó kích cỡ của LC lớn nhất là 1/5 cỡ của compozit, tốt hơn là: 1/10 cỡ của compozit. Do vật liệu compozit đặc trưng là có ở dạng hạt, như các vi hạt nêu trên, có lợi nếu kích cỡ của LC bằng 1/5 của kích cỡ này, hoặc nhỏ hơn, để cho phép sự nhúng chìm hiệu quả trong nền.

Theo khía cạnh thứ hai, sáng chế đề cập đến chế phẩm chứa vật liệu compozit và các polyme hoặc các tiền polyme. Khía cạnh này của sáng chế sẽ được giải thích chi tiết hơn dưới đây. Tốt hơn là, vật liệu compozit được phân bố đồng đều bên trong chế phẩm này.

Theo một phương án, sáng chế đề cập đến chế phẩm bao gồm

- vật liệu compozit như được mô tả ở đây, polyme và tùy ý là dung môi; hoặc
- vật liệu compozit như được mô tả ở đây, tiền polyme và tùy ý là dung môi; hoặc
- vật liệu compozit như được mô tả ở đây, tiền polyme, polyme và tùy ý là dung môi.

Polyme: Thuật ngữ polyme được xác định trên đây. Có lợi nếu, polyme được chọn từ nhóm gồm các acrylat polyme, các carbonat polyme, các sulfon polyme, các epoxy polyme, các vinyl polyme, các uretan polyme, các styren polyme, các silicon polyme và các chất đồng trùng hợp olefin dạng vòng.

Tiền Polyme: Thuật ngữ tiền polyme được xác định trên đây. Có lợi nếu, tiền polyme được chọn từ nhóm gồm các acrylat, epoxy, uretan, este, và silicon. Tốt hơn là, tiền polyme được chọn từ nhóm gồm các acrylat, uretan, epoxy và silicon. Đặc biệt tốt hơn là, tiền polyme được chọn từ nhóm gồm các acrylat, epoxy và silicon.

Dung môi: Thuật ngữ dung môi được xác định trên đây. Có lợi nếu, dung môi được chọn từ nhóm gồm các hydrocacbon (bao gồm các hydrocacbon mạch thẳng, phân nhánh và vòng), các hydrocacbon thơm (bao gồm glycol-ete), các este, rượu, xeton. Tốt hơn là dung môi được chọn từ các dung môi không phân cực như các ete thơm, béo.

Lượng của các thành phần bên trong chế phẩm theo sáng chế có thể thay đổi trên khoảng rộng và trong số các yếu tố phụ thuộc vào sử dụng chủ đích của nó và bản chất của vật liệu composít. Điển hình là, lượng của các LC/QD là 100ppm hoặc hơn. Theo một phương án, sáng chế đề cập đến chế phẩm như được mô tả ở đây, trong đó vật liệu composít có ở lượng 1 – 60% trọng lượng, tốt hơn là ở lượng 5-50% trọng lượng.

Các chế phẩm nêu trên có thể là chế phẩm lỏng hoặc rắn. Đặc trưng là, các chế phẩm ở dạng lỏng trước khi sản xuất linh kiện, linh kiện thành phẩm chứa ở dạng chế phẩm rắn.

Theo một phương án sáng chế đề cập đến các chế phẩm trong đó hiệu suất lượng tử của nó là $> 60\%$, FWHM là $< 30\text{nm}$ và bước sóng phát xạ là 520-540nm.

Các chế phẩm như được mô tả ở đây có nhiều ứng dụng như được chi tiết dưới đây, chúng đặc biệt hữu ích để sản xuất các linh kiện/ thiết bị chuyển sáng ánh sáng.

Theo khía cạnh thứ ba, sáng chế đề cập đến linh kiện (còn được gọi là hàng hóa trung gian) chứa chế phẩm như được mô tả ở đây và nền. Khía cạnh này của sáng chế sẽ được giải thích chi tiết hơn dưới đây.

Theo một phương án, sáng chế đề cập đến thành phần bao gồm nền và rất nhiều lớp trong đó ít nhất một trong số các lớp chứa chế phẩm như được mô tả ở đây. Lớp như vậy, bao gồm chế phẩm rắn như được mô tả ở đây, còn được gọi là lớp chức năng.

Theo một phương án, sáng chế đề cập đến linh kiện bao gồm nền dạng tấm được phủ bằng một hoặc nhiều lớp, trong đó ít nhất một trong số các lớp là lớp chức năng, tức

là lớp chứa chế phẩm rắn như được mô tả trên đây.

Theo một phương án, vì vậy sáng chế đề cập đến linh kiện như được mô tả ở đây, không chứa lớp chắn. Do độ bền vật liệu composit, có thể bỏ qua màng chắn trong các linh kiện được mô tả ở đây. Lợi ích đáng kể của sáng chế là tạo ra các linh kiện chứa lớp chức năng mà không chứa các màng chắn. Cho đến nay, các màng chắn như vậy được sử dụng trong các linh kiện và thiết bị thương mại để đảm bảo độ bền lâu dài. Tuy nhiên, các màng chắn này chiếm phần đáng kể trong tổng chi phí và các bước sản xuất bổ sung.

Theo một phương án, linh kiện này màng ngược sáng, cụ thể là màng ngược sáng không chứa a lớp chắn. Màng ngược sáng như vậy có thể được sử dụng cho màn hình tinh thể lỏng để phát ánh sáng trắng. Vì mục đích này, nguồn sáng xanh lam có thể được lắp đặt trong thiết bị này để kích thích các phản ứng phát quang trong lớp hoạt tính được mô tả ở đây. Trong trường hợp nền có tính chất truyền ánh sáng cho ánh sáng trong phổ khả kiến, linh kiện phát quang này có thể phát xạ ánh sáng trắng là kết quả của sự phát xạ ánh sáng đỏ và ánh sáng xanh lục đáp ứng với sự kích thích các tinh thể phát quang trong lớp hoạt tính này, và từ sự truyền ánh sáng xanh lam bắt nguồn từ nguồn sáng mà ánh sáng xanh lam cũng được sử dụng để kích thích các LC. Tỷ lệ thành phần cường độ của ánh sáng đỏ, xanh lục và xanh lam tốt hơn là nằm trong khoảng là 1/3 với mỗi thành phần. Trong ngữ cảnh này, linh kiện phát quang này có thể được sử dụng làm màng ngược sáng cho màn hình tinh thể lỏng, theo một khía cạnh khác của sáng chế.

Theo một phương án có lợi, lớp chức năng chuyển ánh sáng xanh lam thành ánh sáng trắng. Do đó, sáng chế đề cập đến việc sử dụng linh kiện để chuyển ánh sáng xanh lam thành ánh sáng trắng, cụ thể là với việc sử dụng điốt phát quang (LED) hoặc trong màn hình OLED hoặc trong màn hình tinh thể lỏng.

Theo một phương án, lớp chức năng chuyển ánh sáng xanh lục thành ánh sáng đỏ. Theo một phương án, lớp chức năng chuyển ánh sáng xanh lam thành ánh sáng xanh lục.

Theo khía cạnh thứ tư, sáng chế đề cập đến các thiết bị/ vật dụng mới chứa linh kiện hoặc chế phẩm hoặc vật liệu composit như được mô tả ở đây và nguồn ánh sáng. Khía cạnh này của sáng chế sẽ được giải thích chi tiết hơn dưới đây.

Theo một phương án, sáng chế đề cập đến thiết bị, được chọn từ nhóm gồm điốt phát quang (LED), QLED-, điốt phát quang hữu cơ (OLED), hoặc màn hình tinh thể

lỏng (LCD). Các thiết bị như vậy đã được biết đến về bản chất, nhưng không bao gồm các vật liệu composít như được mô tả ở đây. Các vật liệu composít này được sử dụng để chuyển hóa ánh sáng và do đó có mặt để làm lớp chức năng (hoặc lớp hoạt tính) trong thiết bị như vậy. Như một phần của OLED, LED hoặc LCD, linh kiện này có thể được lắp đặt vào màn hình của máy tính, thiết bị truyền thông, hoặc thiết bị truyền hình xách tay hoặc cố định.

Theo một phương án, sáng chế đề cập đến thiết bị phát xạ ánh sáng, bao gồm linh kiện phát quang như được mô tả ở đây, nguồn ánh sáng để phát xạ ánh sáng xanh lam, nguồn sáng này được bố trí để kích thích linh kiện phát quang này.

Theo khía cạnh thứ năm, sáng chế đề cập đến các ứng dụng muối vô cơ, vật liệu composít, chế phẩm, linh kiện và thiết bị như được mô tả ở đây. Các ứng dụng theo sáng chế dựa chủ yếu vào hiệu năng cao, độ bền cao và sản xuất các vật liệu composít đơn giản như (khía cạnh thứ nhất). Khía cạnh này của sáng chế sẽ được giải thích chi tiết hơn dưới đây.

Theo một phương án, sáng chế đề cập đến việc sử dụng các muối vô cơ có công thức (II), như được mô tả trên đây, làm vật liệu nền (vật liệu nhúng chìm) cho các tinh thể phát quang, đặc biệt là đối với các tinh thể phát quang có công thức (I), như được mô tả trên đây. Như đã thảo luận ở trên, là ngạc nhiên khi các muối vô cơ này cải thiện độ bền của các tinh thể phát quang và duy trì hoạt động của chúng trong các khoảng thời gian kéo dài.

Theo một phương án khác, sáng chế đề cập đến việc sử dụng vật liệu composít theo khía cạnh thứ nhất của sáng chế, hoặc chế phẩm theo khía cạnh thứ hai của sáng chế, hoặc linh kiện theo khía cạnh thứ ba của sáng chế trong thiết bị phát xạ ánh sáng, như QLED, OLED hoặc LCD. Việc sử dụng này cụ thể là nhắm đến việc sử dụng trong sản xuất thiết bị như vậy. Như đã thảo luận ở trên, các đặc tính có lợi của các vật liệu composít được giữ lại qua các bước sản xuất các thiết bị thu được tốt hơn các thiết bị đã biết, hoặc các thiết bị thu được có thể so sánh được với các thiết bị đã biết nhưng sản xuất đơn giản hơn.

Theo một phương án khác, sáng chế đề cập đến việc sử dụng vật liệu composít theo khía cạnh thứ nhất của sáng chế, hoặc chế phẩm theo khía cạnh thứ hai của sáng chế, hoặc linh kiện theo khía cạnh thứ ba của sáng chế để chuyển ánh sáng xanh lam thành ánh sáng trắng.

Theo một phương án khác, sáng chế đề cập đến việc sử dụng vật liệu composit theo khía cạnh thứ nhất của sáng chế, hoặc chế phẩm theo khía cạnh thứ hai của sáng chế, hoặc linh kiện theo khía cạnh thứ ba của sáng chế để chuyển ánh sáng có tần số cụ thể thành ánh sáng có tần số thấp hơn; cụ thể là để chuyển ánh sáng xanh lam thành ánh sáng trắng hoặc để chuyển ánh sáng xanh lam thành ánh sáng đỏ hoặc chuyển ánh sáng xanh lam thành ánh sáng xanh lục.

Theo khía cạnh thứ sáu, sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất vật liệu composit, chế phẩm, linh kiện và thiết bị như được mô tả ở đây. Khía cạnh này của sáng chế sẽ được giải thích chi tiết hơn dưới đây.

Sản xuất vật liệu composit: Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất các vật liệu composit như được mô tả ở đây dựa trên khái niệm về kết tinh đồng thời. Như vậy, sáng chế đề cập đến sản xuất các vật liệu composit như được mô tả ở đây bao gồm bước kết tinh đồng thời các hợp chất có công thức (I) và các hợp chất có công thức (II) từ dung dịch chứa các cation và anion ở lượng mol thích hợp. Nhờ kết tinh đồng thời như vậy, nhúng chìm tại chỗ các LC có công thức (I) vào trong các nền vô cơ mạnh có công thức (II) đạt được. Được coi là có lợi, khi phương án tiếp cận kết tinh đồng thời này không đòi hỏi sự tổng hợp dạng keo của các LC và bước xử lý của chúng.

Ngạc nhiên phát hiện được rằng các composit ban đầu thu được nhờ phương pháp sản xuất này đặc trưng là ở dạng bột vi tinh thể và giống như tất cả các đặc tính quang hiện có của các LC dạng keo, bao gồm hiệu suất lượng tử quang phát quang (PL) là gần 90-100%, độ tinh khiết màu sắc và khả năng điều chỉnh màu trong toàn bộ khoảng khả kiến.

Ngoài ra còn phát hiện được rằng việc nhúng chìm tại chỗ các LC (I) vào trong các nền hữu cơ mạnh (II) cho phép độ bền hiện có của các LC và các đặc tính quang của chúng.

Theo một phương án, sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất vật liệu composit như được mô tả ở đây, bao gồm các bước (a) chuẩn bị dung dịch chứa vật liệu ban đầu và dung môi; (b) ủ hợp phẩm đã nêu; (c) tùy ý còn các bước.

Bước (a): Vật liệu ban đầu được chuẩn bị có thành phần hóa học tương ứng với thành phần hóa học của vật liệu composit mong muốn. Theo đó, vật liệu rắn như vậy có thành phần tỷ lệ là $a \text{ mol } (A^1 + M^1)$, $b \text{ mol } M^2$ và $c \text{ mol } X$ CỘNG $d \text{ mol } M^3$ và $e \text{ mol } X^2$. Các vật liệu ban đầu này được hòa tan trong dung môi hoặc tổ hợp dung môi.

Bước (b) Tạo tinh thể: Bước kết tinh hóa có thể được thực hiện theo cách đã biết bất kỳ. Có lợi nếu, nps được thực hiện bằng cách ủ dung dịch của bước a.

Bước (c) Kết thúc: Các vật liệu compozit mới được tổng hợp có thể là đối tượng cho quá trình sau xử lý, như được chỉ ra dưới đây trong các bước (c-1), (c-2) và (c-3).

Theo một phương án của quá trình sau xử lý, hai hoặc nhiều loại compozit được trộn. Bằng cách trộn các loại compozit khác nhau, hợp phẩm được điều chỉnh. (c-1)

Theo phương án khác, các hợp phẩm theo sáng chế có thể được tinh chế từ dung môi dư bằng hoặc các sản phẩm phụ khác, ví dụ bằng cách lọc pha loãng các compozit đã tổng hợp. (c-2)

Theo một phương án khác, phân bố kích thước/cỡ hạt LC/QD có thể được tinh chỉnh, ví dụ bằng cách rây hoặc nghiền. (c-3)

Sản xuất chế phẩm: Sáng chế còn đề cập đến các phương pháp sản xuất chế phẩm như được mô tả ở đây. Phương pháp sản xuất này có thể theo các cách đã biết nhờ việc kết hợp các vật liệu compozit với các polyme, tiền polyme và/ hoặc dung môi.

Sản xuất các linh kiện: Sáng chế còn đề cập đến các phương pháp sản xuất các linh kiện như được mô tả ở đây. Các linh kiện theo sáng chế có thể thu được nhờ các quá trình dung dịch. Điều này được coi là ưu điểm đáng kể, do nó cho phép sản xuất tất cả các lớp bằng các công nghệ đơn giản có thể áp dụng với các diện tích lớn và xử lý liên tục. Theo đó, sáng chế còn đề cập đến các phương pháp sản xuất linh kiện như được mô tả ở đây, phương pháp này bao gồm bước tạo ra nền và làm lắng đọng chế phẩm như được mô tả ở đây trên nền này, tốt hơn là nhờ việc phủ hoặc in chế phẩm như được mô tả ở đây, theo sau đó là sấy và/ hoặc hóa rắn.

Sản xuất các thiết bị: Sáng chế còn đề cập đến các phương pháp sản xuất các thiết bị điện tử như được mô tả ở đây. Việc sản xuất các thiết bị bắt đầu từ các linh kiện nêu trên được biết đến về bản chất, như chưa được áp dụng với các linh kiện cụ thể theo sáng chế. Theo đó, sáng chế đề cập đến việc sản xuất các thiết bị như được mô tả ở đây bao gồm bước lắp ghép một hoặc nhiều linh kiện như được mô tả ở đây bằng các linh kiện khác để thu được thiết bị. Các linh kiện khác này là các linh kiện thông thường trong lĩnh vực kỹ thuật.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Để minh họa rõ hơn sáng chế, các ví dụ sau được trình bày. Các ví dụ này không

chủ đích để giới hạn phạm vi của sáng chế.

Tổng hợp- Chung: Nếu điều ngược lại không được đề cập, tất cả các hóa chất được mua từ Aldrich và được sử dụng mà không cần xử lý thêm. Các lượng tỷ lệ của các vật liệu ban đầu được hòa tan trong dung môi thích hợp, tốt hơn là dung môi hữu cơ phân cực, có nhiệt độ sôi cao (ví dụ DMSO, MFA). Dung dịch được rót lên trên tấm làm nóng để sấy/ ủ dung dịch và nhờ đó thu được vật liệu composít ở dạng bột phát quang.

Sự tổng hợp đặc trưng đơn giản như sau: Dung dịch CsBr:PbBr₂:KBr (tỷ lệ mol là 1:1:70) trogn dung môi hữu cơ (dimethylsulfoxit:N-metylformamit, DMSO:MFA=3:7) được đúc nhỏ giọt trên nền kính nóng (130°C) và được ủ 3 phút sau khi bay hơi dung môi hoàn toàn. Sau đó, vật liệu này được hạ nhiệt độ cách tự nhiên. Toàn bộ quá trình tổng hợp mất ~5 phút và tạo ra bột vi tinh thể đồng nhất.

Kính hiển vi quang học biểu thị chỉ các vi tinh thể được mài yêu cầu phải có dạng khối tứ diện thể mà có thể mong đợi đối với KBr. Tất cả các vi tinh thể này gần như là trong suốt dưới sự chiếu sáng bằng ánh sáng khả kiến nhưng biểu thị sự phát quang màu xanh lục sáng giống như dưới sự kích thích UV.

Kính hiển vi điện tử truyền qua quét ở chế độ trường tối hình khuyên góc lớn xác nhận rằng mẫu CsPbBr₃@RbBr các LC nặng, gần như là có hình cầu được định vị bên trong nền của các chi tiết phát quang. Kính hiển vi tia X phân tán năng lượng chỉ ra rằng nền phải bao gồm bromua kiềm thổ trong khi các NC sáng có chứa PB. Cùng lúc, nhiễu xạ tia X dạng bột thông thường xác nhận rằng các vật liệu composít được tổng hợp bao gồm chủ yếu là các halogenua kiềm thổ được kết tinh hóa tốt và không biểu thị bất kỳ tín hiệu nào của CsPbBr₃ dạng tinh thể, chỉ ra rằng nó có dạng LC. Tính đồng nhất của các mầm tinh thể trong các vi ảnh và sự phân bố đồng nhất của PL của chúng chỉ ra rằng các LC này phải được phân bố bên trong hoặc trên bề mặt của nền bromua kiềm thổ khối.

Các LC CsPbBr₃ được tổng hợp trong nền RbBr có tính chất theo cách tương tự mặc dù biểu thị PL xanh lam nhạt.

Theo quy trình này, các vật liệu composít theo các bảng sau được thu được.

Bảng 1: LC có công thức (I) = CsPbBr₃. Bảng này xác định nền (II); tỷ lệ mol của nền (II) : LC (I), cường độ phát quang I_L , vị trí đỉnh [nm], hiệu suất lượng tử [%] và FWHM [nm].

Nền (II)	$n_{\text{nền}}:n_{\text{NC}}$	i_L	Đỉnh [nm]	QY [%]	FWHM [nm]
	theo sáng chế				
RbBr	(1:1)-(6:1)	Trung bình	~515		
	(6:1)-(12:1)	Cao	510-515		
	(12:1)-(50:1)	Trung bình	503-510		
	(50:1)-(100:1)	thấp	490-503		
KBr	(1:1)-(20:1)	trung bình	~515	<50	25-28
	(20:1)-(80:1)	cao	~515	up to 90	25-28
	(80:1)-(100:1)	cao	510-515	70-80	25-30
	(100:1)-(1000:1)	thấp	490-510	~60	30-40
Na ₂ SO ₄	(5:1)-(30:1)	trung bình	~515		
	đối chứng				
CsBr	(1:1)-(20:1)	thấp	510-520	1-70	~22

CsPbBr₃ được chọn như một LC cổ điển có công thức (I-1). Dữ liệu này biểu thị rằng các LC hiệu năng cao được thu được khi sử dụng các vật liệu nền theo sáng chế. Khi sử dụng vật liệu nền CsBr không theo sáng chế, rất ít sự phát quang được quan sát thấy. Điều này có thể tạo ra các phản ứng phụ, như sự tạo thành Cs₄PbBr₆, mà giảm lượng cation Pb có sẵn để tạo ra các LC.

Bảng 2: LC (I) = FAPbBr₃ (FA= formamidin; vật liệu ban đầu: formamidin bromua). Các đề mục là như trong bảng 1.

nền (II)	$n_{\text{nền}}:n_{\text{NC}}$	i_L	Đỉnh [nm]	QY [%]	FWHM [nm]
	theo sáng chế				
NaBr	(1:1)-(10:1)	trung bình	535-540	10-50	~30
	(10:1)-(40:1)	cao	530-535	50-70	~30
	(40:1)-(70:1)	thấp	500-530		
KBr	(1:1)-(4:1)	trung bình	535-540	<10	~30
	(4:1)-(7:1)	cao	530-535	10-60	~30
	(7:1)-(30:1)	thấp	500-530		
	đối chứng				
CsBr	(1:1)-(20:1)	Sự hình thành các LC FAPbBr ₃ tinh khiết là không có khả năng			

FAPbBr₃ được chọn như một LC cổ điển có công thức (I-2). Dữ liệu này biểu thị rằng các LC hiệu năng cao được thu được khi sử dụng các vật liệu nền theo sáng chế. Khi sử dụng vật liệu nền CsBr không theo sáng chế, sự hình thành các LC FAPbBr₃ là

không thể do sự trao đổi một phần của FA với Cs theo công thức (I-2).

Bảng 3: Các đề mục là như trong bảng 1.

LC (I)	nền (II)	$n_{\text{nền}}:n_{\text{NC}}$	i_L	Đỉnh [nm]	QY [%]	FWHM [nm]
		theo sáng chế				
$\text{K}_2\text{Sn}(\text{Br}_{1-x}\text{I}_x)_6$	$\text{K}(\text{Br}_{1-x}\text{I}_x)$	(4:1)-(30:1)	trung bình	~560		~100
K_2SnI_6	KI	(4:1)-(30:1)	trung bình	~560		~100
$\text{K}_2\text{Sn}(\text{F}_{1-x}\text{I}_x)_6$	$\text{K}(\text{F}_{1-x}\text{I}_x)$	(4:1)-(30:1)	trung bình	~545		~100
$\text{Rb}_2\text{Sn}(\text{Br}_{1-x}\text{I}_x)_6$	$\text{Rb}(\text{Br}_{1-x}\text{I}_x)$	(4:1)-(30:1)	trung bình	~545		~100
Rb_3SbBr_9	RbBr	(100:1)	thấp	~660		~160
		đối chứng				
K_2SnI_6	CsI	(1:1)-(20:1)	không	0		

Số lượng LC không chứa Pb theo công thức (I-3) đã được chọn. Ngoài ra, các vật liệu nền khác nhau có công thức (II-1) được chọn, bao gồm các hợp chất tỷ lệ và không tỷ lệ. Dữ liệu này biểu thị rằng các LC hiệu năng cao được thu được khi sử dụng các vật liệu nền theo sáng chế. Khi sử dụng vật liệu nền CsI không theo sáng chế, không có sự phát quang được quan sát thấy. Ngược lại, sự hấp thụ mạnh của vật liệu composit được thu được. Điều này có thể dẫn đến các phản ứng phụ, như sự hình thành Cs_2SnI_6 và/hoặc CsSnI_3 .

Còn phát hiện được rằng các vật liệu composit theo sáng chế giữ được sự phát quang của chúng qua khoảng thời gian kéo dài. Bảng dưới đây tóm tắt độ bền được cải thiện bằng cách đưa ra dữ liệu về việc mất quang phát quang sau sự tiếp xúc của các vật liệu composit trong khoảng thời gian 4 giờ với 100°C .

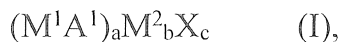
Bảng 4: Giọt PL của các vật liệu composit $100^\circ\text{C}@4\text{giờ}$.

Composit theo sáng chế giữ được 80% sự quang phát quang ban đầu của nó. Giải pháp kỹ thuật hiện có chỉ giữ được 30% sự quang phát quang ban đầu của nó, xem Yang et al (nêu trên) fig.4b. Lưu ý đặc biệt là sự thay đổi vật liệu nền, từ NaNO_3 (đã biết) sang NaBr (theo sáng chế) tạo ra sự cải thiện rõ rệt.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Vật liệu compozit bao gồm nền và được nhúng chìm trong đó là các tinh thể phát quang;

các tinh thể phát quang này được chọn từ các hợp chất có công thức (I)



trong đó:

A^1 là một hoặc nhiều cation hữu cơ được chọn từ nhóm chỉ bao gồm amoni, formamidin, guanidin, imidazol, pyridin, pyrrolidin, thioure được proton hóa,

M^1 là một hoặc nhiều cation kim loại kiềm được chọn từ Cs, Rb, K, Na, Li,

M^2 là một hoặc nhiều cation kim loại được chọn từ nhóm chỉ bao gồm Ge, Sn, Pb, Sb, Te và Bi,

X là một hoặc nhiều anion được chọn từ nhóm chỉ bao gồm clorua, bromua, iodua, xyanua, thioxyanat, isothioxyanat và sulfua,

a là 1-4,

b là 1-2,

c là 3-9; và

nền được chọn từ các hợp chất có công thức (II)



trong đó:

M^3 là một hoặc nhiều cation kim loại được chọn từ Li, Na, K, Rb, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, Y, Zr, Zn, và Al,

X^2 là một hoặc nhiều anion được chọn từ nhóm chỉ bao gồm các halogenua, các giả halogenua, các perclorat, các sulfat, các sulfit, các phosphat và các phosphit,

d là 1 và e là 1, 2 hoặc 3, hoặc

d là 2 và e là 1 hoặc 3, hoặc

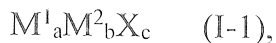
d là 3 và e là 1 hoặc 2, và

vật liệu này là tập hợp các vi hạt có đường kính nằm trong khoảng từ 50 đến 200.000 nm.

2. Vật liệu compozit theo điểm 1, khác biệt ở chỗ vật liệu này không chứa, hoặc về cơ bản không chứa phân tử hữu cơ.

3. Vật liệu compozit theo điểm 1 hoặc 2, trong đó các tinh thể nano phát quang được chọn từ,

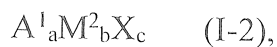
các hợp chất có công thức (I-1)



trong đó:

các phân tử thể là như được xác định theo điểm 1; và/hoặc

các hợp chất có công thức (I-2)



trong đó:

các phân tử thể là như được xác định theo điểm 1; và/ hoặc

các hợp chất có công thức (I-3)



trong đó:

M^2 được chọn từ Ge, Sn, Sb, và Bi và các phân tử thể còn lại là như được xác định theo điểm 1.

4. Vật liệu composit theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó nên được chọn từ

các hợp chất có công thức (II-1a)



trong đó:

X^2 là một hoặc nhiều anion được chọn từ nhóm chỉ bao gồm các halogenua,

M^3 là cation như được xác định theo điểm 1,

e là 1, 2 hoặc 3; và/ hoặc

các hợp chất có công thức (II-1b)



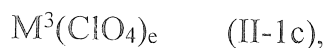
trong đó:

X^2 là một hoặc nhiều anion được chọn từ nhóm chỉ bao gồm các giả halogenua, cụ thể là $(NCO)^-$ và $(SCN)^-$,

M^3 là cation như được xác định theo điểm 1,

e là 1, 2 hoặc 3; và/ hoặc

các hợp chất có công thức (II-1c)

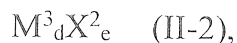


trong đó:

M^3 là cation như được xác định theo điểm 1,

e là 1, 2 hoặc 3; và/ hoặc

các hợp chất có công thức (II-2)



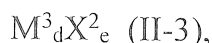
trong đó:

X^2 là một hoặc nhiều anion được chọn từ nhóm bao gồm sulfat,

M^3 là cation như được xác định theo điểm 1,

d và e là như được xác định theo điểm 1; và/ hoặc

các hợp chất có công thức (II-3)



trong đó:

X^2 là một hoặc nhiều anion được chọn từ nhóm chỉ bao gồm các phosphat,

M^3 là cation như được xác định theo điểm 1,

d và e là như được xác định theo điểm 1.

5. Vật liệu compozit theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, khác biệt ở chỗ:

các tinh thể phát quang có công thức (I) có đường kính từ 3nm đến 500nm; và

kích cỡ của các tinh thể phát quang có công thức (I) lớn nhất là bằng 1/5 kích cỡ của vật liệu compozit.

6. Chế phẩm bao gồm (i) vật liệu compozit theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5; (ii) polyme và/ hoặc tiền polyme và (iii) tùy ý là dung môi.

7. Chế phẩm theo điểm 6, trong đó:

polyme được chọn từ nhóm chỉ bao gồm các polyme acrylat, các polyme carbonat, các polyme sulfon, các polyme epoxy, các polyme vinyl, các polyme uretan, các polyme styren và các polyme silicon và các chất đồng trùng hợp olefin dạng vòng;

tiền polyme được chọn từ nhóm bao gồm acrylat, epoxy, uretan, este, và silicon; và

dung môi tùy ý được chọn từ nhóm bao gồm các hydrocacbon béo, các hydrocacbon thơm, các ete, este, rượu, xeton.

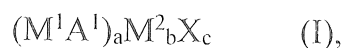
8. Chế phẩm theo điểm 6 hoặc 7, trong đó vật liệu compozit:

có với lượng nằm trong khoảng từ 1 đến 60% trọng lượng; và/ hoặc

được phân bố đồng nhất bên trong chế phẩm này.

9. Linh kiện bao gồm lớp nền và rất nhiều lớp trong đó ít nhất một trong số các lớp bao gồm chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 6 đến 8.

10. Linh kiện theo điểm 9 mà không có lớp chắn.
11. Thiết bị quang điện bao gồm nguồn sáng và vật liệu composit theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, hoặc chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 6 đến 8, hoặc linh kiện theo điểm 9 hoặc 10.
12. Thiết bị theo điểm 11, được chọn từ nhóm chỉ bao gồm điôt phát quang, trong màn hình QLED, màn hình OLED, hoặc màn hình tinh thể lỏng.
13. Phương pháp sản xuất vật liệu composit theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, bao gồm bước kết tinh đồng thời các hợp chất có công thức (I) và các hợp chất có công thức (II)



trong đó, các phân tử thế là như được xác định theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, từ dung dịch chứa dung môi và a mol (A^1+M^1) , b mol M^2 , c mol X, d mol M^3 và e mol X^2 .

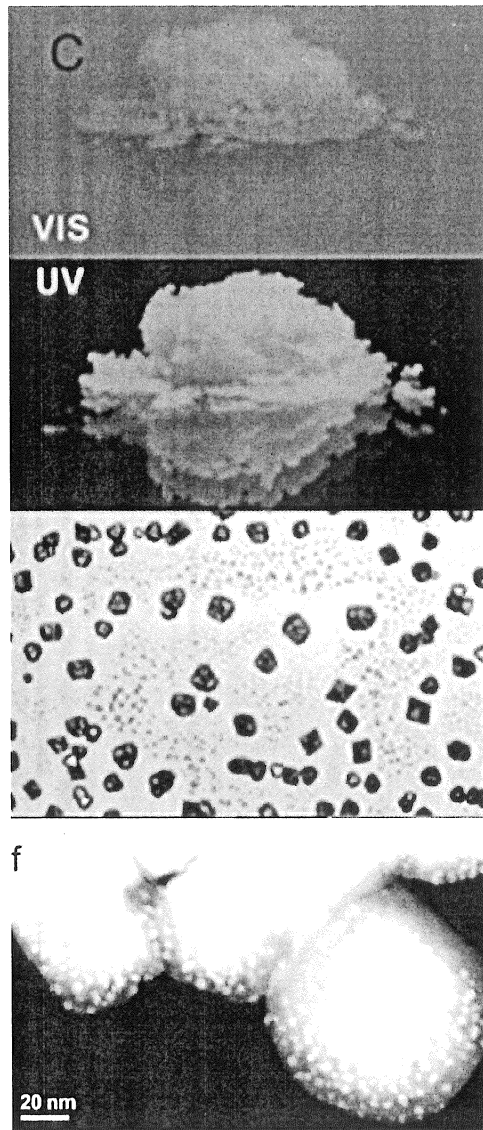


Fig. 1