



(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)



1-0032296

(51)^{2014.01} C01G 21/00; C09K 11/61; C09K 11/02; (13) B
B01J 2/00; C09D 11/50

(21) 1-2018-00432

(22) 25/05/2016

(86) PCT/CH2016/000081 25/05/2016

(87) WO/2017/020137 A1 09/02/2017

(30) 15002279.6 31/07/2015 EP

(45) 25/06/2022 411

(43) 25/07/2018 364A

(73) AVANTAMA AG (CH)

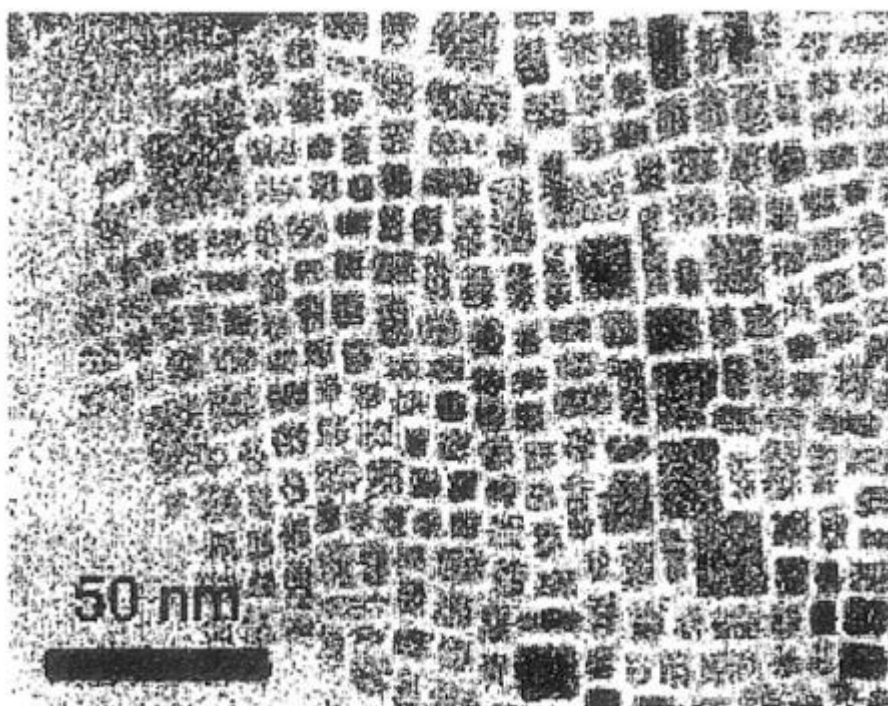
Laubisrütistrasse 50 8712 Stäfa (CH)

(72) LÜCHINGER, Norman, Albert (CH); OSZAJCA, Marek (CH).

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

(54) PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT HỢP CHẤT DẠNG TINH THỂ PHÁT QUANG VÀ CHẾ PHẨM DẠNG DUNG DỊCH HUYỀN PHÙ CHỨA TINH THỂ PHÁT QUANG NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến lĩnh vực tinh thể phát quang (LC), và cụ thể hơn là đề cập đến chấm lượng tử (QD) có công thức $M_a^1 M_b^2 X_c$, trong đó đó phân tử thể là như được xác định trong bản mô tả. Sáng chế đề xuất phương pháp sản xuất hợp chất ở dạng tinh thể phát quang này, cụ thể là bằng cách tạo phân tán cho vật liệu khởi đầu phù hợp với sự có mặt của chất lỏng và bằng cách hỗ trợ của nghiền bi; chế phẩm chứa hợp chất ở dạng tinh thể phát quang và thiết bị điện tử, các lớp phủ trang trí; và vào các dạng trung gian chứa hợp chất ở dạng tinh thể phát quang.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến lĩnh vực tinh thể phát quang (luminescent crystals - LC), và cụ thể hơn là đề cập đến chấm lượng tử (Quantum Dots - QD). Sáng chế đề xuất phương pháp sản xuất hợp chất ở dạng tinh thể phát quang này, chế phẩm chứa hợp chất ở dạng tinh thể phát quang và thiết bị điện tử, các lớp phủ trang trí và các dạng trung gian chứa LC.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Hợp chất ở dạng tinh thể phát quang, cụ thể là chấm lượng tử, là nhóm vật liệu đã được biết đến. Đã tìm ra nhiều ứng dụng với các QD này ở các sản phẩm công nghiệp và thương mại, bao gồm thiết bị điện tử, như diot phát sáng hoặc màn hình hiển thị.

Loredana Prodesescu et al. (Nano Lett., 2015, 15, 36923696) bộc lộ nhóm chấm lượng tử (QD) phát quang mới có chất lượng cao. QD được tổng hợp với các hóa chất rẻ và với độ chính xác rất cao về kích cỡ; kích cỡ của QD được kiểm soát bằng cách điều chỉnh các thông số tổng hợp như nhiệt độ và thời gian phản ứng. Tuy nhiên, chỉ lượng rất nhỏ được tổng hợp, do phương pháp là khó kiểm soát (do tăng trưởng của hạt rất nhanh động năng của chế phẩm vật liệu này) và khó đạt được quy mô sản xuất lớn. Hơn nữa, phản ứng là không hợp thức, dẫn đến tạo thành lượng lớn sản phẩm phụ. Hơn nữa, phản ứng chỉ có thể được tiến hành trong dung môi có nhiệt độ sôi cao như octadexen (do nhiệt độ phản ứng cao) mà yêu cầu thay đổi dung môi nếu sản phẩm QD được yêu cầu trong dung môi có nhiệt độ sôi thấp như toluen đối với ứng dụng cuối. Con đường tổng hợp này đã được biết đến là "phương pháp phun nóng", cần sử dụng trang thiết bị phòng thí nghiệm tiêu chuẩn. Do các nhược điểm này, phương pháp tổng hợp QD là không hấp dẫn về mặt thương mại vì làm cho QD đắt đỏ.

Pfenninger et al (WO2007109734) bộc lộ các vật liệu tương tự, nhưng thu được ở dạng màng mỏng bởi sự lắng đọng trong chân không. Lại lần nữa, các phương pháp sản xuất này được xem là bất lợi.

Guo et al (WO2014/007 966) bộc lộ phát quang tiêu chuẩn QD có dạng lõi vỏ dựa trên CdSe hoặc InP còn chứa axit carboxylic C5-C8. CdSe và InP tiêu chuẩn đòi hỏi vỏ bán dẫn có vùng cấm lớn hơn (ví dụ ZnS) để đạt tới chức năng quang mong muốn. Bước tổng hợp bổ sung này làm tăng giá thành của chúng hơn nữa, đó là điều bất lợi đối với nhiều ứng dụng.

Dandang Zhang et al (JACS 2015, p.9230-33) bộc lộ việc tổng hợp pha dung dịch của sợi nano perovskit xesi chì halogenua. Giống như Prodesescu, đã được nêu trên đây, tài liệu này bộc lộ phương pháp phun nóng cần sử dụng trang thiết bị phòng thí nghiệm tiêu chuẩn để thu được sợi nano. Sợi nano này không là loại có chấm lượng tử.

Kojima Akihiro et al (JP2014078392) bộc lộ yếu tố phát điện quang chứa hợp chất perovskit. Perovskit thu được bằng quy trình dung dịch đặc hiệu, được gọi là hòa tan nóng chảy. Đây là cách tiếp cận dưới lên bao gồm bước tạo tinh thể cho hợp chất đích. Các quy trình này là khó trong việc nâng quy mô và khó kiểm soát.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Do đó, mục đích của sáng chế là để khắc phục ít nhất một vài trong số các nhược điểm của của kỹ thuật hiện nay. Cụ thể, mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp sản xuất LC/QD được cải thiện. Mục đích khác nữa là đề xuất vật liệu mới chứa LC/QD phù hợp cho phạm vi rộng khác nhau của ứng dụng, bao gồm thiết bị điện tử, và thiết bị quang và các lớp phủ trang trí.

Các mục đích này đạt được bởi phương pháp như được xác định theo điểm 1, mục như được xác định theo điểm 9, sản phẩm trung gian như được xác định theo điểm 17 và việc sử dụng như được xác định theo điểm yêu cầu bảo hộ. Hơn nữa các khía cạnh của sáng chế được bộc lộ trong bản mô tả và các điểm yêu cầu bảo hộ độc lập, các phương án được ưu tiên được bộc lộ trong bản mô tả và các điểm yêu cầu bảo hộ phụ thuộc. Cụ thể, sáng chế đề xuất:

- phương pháp sản xuất hợp chất ở dạng tinh thể phát quang, cụ thể là chấm lượng tử (khía cạnh thứ nhất);
- chế phẩm ở dạng dung dịch huyền phù, còn được gọi là "mực", hoặc "dung dịch phân tán tiền polyme", và việc sử dụng nó (khía cạnh thứ hai);

- chế phẩm polyme rắn và việc sử dụng nó (khía cạnh thứ ba);
- sản phẩm trung gian (khía cạnh thứ tư);
- thiết bị, bao gồm thiết bị điện tử, thiết bị quang và vật dụng có bề mặt được phủ (khía cạnh thứ năm);
- phương pháp sản xuất chế phẩm polyme (khía cạnh thứ sáu);
- phương pháp sản xuất sản phẩm trung gian (khía cạnh thứ bảy); và
- phương pháp sản xuất thiết bị (khía cạnh thứ tám).

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế sẽ được mô tả chi tiết dưới đây. Được hiểu rằng, các phương án khác nhau, các loại được ưu tiên và các khoảng giá trị được đề xuất / được bộc lộ trong bản mô tả này cũng có thể được kết hợp với nhau. Hơn nữa, sự phụ thuộc của các phương án cụ thể, các xác định được lựa chọn, các phương án hoặc các khoảng giá trị có thể không áp dụng.

Trừ khi được nêu cụ thể khác, các định nghĩa sau sẽ áp dụng trong bản mô tả này:

Các giới từ không xác định và không xác định số ít và các thuật ngữ tương tự được sử dụng trong bối cảnh của sáng chế được cấu tạo là để bao hàm cả hai số ít và số nhiều trừ khi được chỉ ra khác đi ở đây hoặc đối lại/mâu thuẫn rõ ràng với bối cảnh. Hơn nữa, thuật ngữ "bao gồm", "chứa" và "gồm có" được sử dụng ở đây với ý nghĩa mở rộng của chúng, mà không với ý nghĩa thu hẹp. Thuật ngữ "chứa" sẽ bao gồm cả hai, "gồm có" và "được tạo thành từ".

Tỷ lệ phần trăm được đưa ra là % theo trọng lượng, trừ khi được chỉ ra khác đi ở đây hoặc đối lại/mâu thuẫn rõ ràng với bối cảnh.

Thuật ngữ "tinh thể phát quang" (LC) là đã được biết đến trong ngành và đề cập đến tinh thể nano có cỡ hạt nằm trong khoảng từ 2 đến 50nm, làm bằng các vật liệu bán dẫn. Thuật ngữ chứa chấm lượng tử, thường là loại có kích cỡ nằm trong khoảng từ 3 đến 15nm và tinh thể nano có kích cỡ lên đến 50nm. Tốt hơn là, tinh thể phát quang gần như đẳng cự (như dạng cầu hoặc khối lập phương). Hạt được xem là gần như đẳng

cự, trong đó trường hợp tỷ lệ các cạnh (hướng dài nhất:ngắn nhất) của tất cả 3 kích cỡ trục giao là 1 - 2.

LC thể hiện, như thuật ngữ chỉ ra, độ phát quang. Trong bối cảnh của sáng chế, tinh thể phát quang thường là hạt tinh thể đơn được tách rời về mặt không gian khỏi các hạt khác do sự có mặt của chất hoạt động bề mặt. Đó là vật liệu bán dẫn mà thể hiện vùng cấm trực tiếp (thường là trong phạm vi 1,1 - 3,8 eV, thông thường hơn là nằm trong khoảng từ 1,4 đến 3,5 eV, thậm chí thường xuyên hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1,7 đến 3,2 eV). Tùy thuộc vào độ rọi sáng với phát xạ điện từ bằng hoặc cao hơn so với vùng cấm, điện tử dải hóa trị được kích thích đến vùng dẫn để lại lỗ trống điện trong dải hóa trị. Trạng thái kích thích hình thành (cặp điện tử-điện tử ở lỗ trống) khi đó kết hợp lại phát xạ ở dạng phát quang do bức xạ, với cường độ tối đa tập trung quanh giá trị vùng cấm LC và thể hiện hiệu suất lượng tử phát quang do bức xạ ít nhất là bằng 1 %. Khi tiếp xúc với nguồn lỗ trống điện tử ngoài và điện tử LC có thể thể hiện phát quang điện. Trong bối cảnh của sáng chế LC không thể hiện phát quang cơ học (ví dụ phát quang piezo), phát quang hóa học, phát quang điện hóa và cũng không có phát nhiệt quang.

Thuật ngữ "chấm lượng tử" (QD) là đã biết và cụ thể là đề cập đến tinh thể nano bán dẫn, mà có đường kính thường là nằm trong khoảng từ 3 đến 15nm. Trong phạm vi này, đường kính vật lý của QD là nhỏ hơn so với bán kính Bohr kích thích khối, làm cho lượng tử giữ hiệu quả để chiếm ưu thế. Kết quả là, các trạng thái điện tử của QD, và do đó vùng cấm, là chức năng của chế phẩm QD và kích cỡ vật lý, tức là màu của hấp thụ/phát xạ có mối liên quan với kích cỡ của QD. Chất lượng quang của mẫu QD có liên quan trực tiếp với tính đồng nhất của chúng (nhiều hơn QD phân tán đơn sẽ có FWHM của phát xạ nhỏ hơn). Khi QD đạt tới kích cỡ lớn hơn so với bán kính Bohr lượng tử giữ hiệu quả được án ngữ và mẫu có thể không được phát quang thêm nữa làm con đường không phát xạ để tái hợp kích thích có thể trở thành trội. Do đó, QD là phân nhóm đặc hiệu của tinh thể nano, được xác định cụ thể bởi kích cỡ của nó và phân bố cỡ hạt. Các đặc tính của QD có liên quan trực tiếp với này các thông số, phân biệt chúng với tinh thể nano.

Thuật ngữ "dung môi" là đã được biết đến trong ngành và cụ thể là bao gồm hydrocacbon béo, hydrocacbon thơm, ete (bao gồm glycol-ete), este, rượu, keton. Các

chất hữu cơ trên đây có thể được thế hoặc không được thế bởi một hoặc nhiều phân tử thế, ví dụ bởi halogen (như flo), hydroxy, C1-4 alkoxy (như metoxy hoặc etoxy) và alkyl (như metyl, etyl, isopropyl). Các chất hữu cơ trên đây bao gồm các dẫn xuất mạch thẳng, mạch nhánh và mạch vòng. Còn có thể có các liên kết không no trong phân tử. Các hợp chất nêu trên đây thường là có từ 4 đến 24 nguyên tử cacbon, tốt hơn là có từ 5 đến 12 nguyên tử cacbon, tốt nhất là có từ 6 đến 10 nguyên tử cacbon.

Thuật ngữ "chất hoạt động bề mặt", "phối tử", "chất tạo phân tán" và "tác nhân tạo phân tán" là đã được biết đến trong ngành và cơ bản là có cùng ý nghĩa. Trong bối cảnh của sáng chế, các thuật ngữ này để chỉ chất nền hữu cơ, khác với dung môi, mà được sử dụng trong dung dịch huyền phù hoặc chất keo để cải thiện việc phân tách của các hạt và để ngăn ngừa việc kết tụ hoặc lắng đọng. Không bị ràng buộc bởi lý thuyết, tin rằng chất hoạt động bề mặt được gắn vào theo cách vật lý hoặc hóa học trên bề mặt hạt kể cả trước khi hoặc sau khi bổ sung hạt vào dung môi và nhờ đó tạo ra được các hiệu quả mong muốn. Thuật ngữ chất hoạt động bề mặt bao gồm các vật liệu polyme và các phân tử nhỏ; chất hoạt động bề mặt thường là bao gồm nhóm ở đầu tận cùng mang chức có cực và nhóm ở đầu tận cùng mang chức không cực. Trong bối cảnh của sáng chế, dung môi (ví dụ toluen) không được xem là chất hoạt động bề mặt.

Thuật ngữ "dung dịch huyền phù" là đã biết và đề cập đến chất lưu không đồng nhất của pha trong (internal phase - i.p.) mà là pha rắn và pha ngoài (external phase - e.p.) mà là chất lỏng. Pha ngoài chứa một hoặc nhiều chất tạo phân tán/chất hoạt động bề mặt, tùy ý một hoặc nhiều dung môi và tùy ý một hoặc nhiều tiền polyme.

Thuật ngữ "polyme" là đã biết và bao gồm các vật liệu tổng hợp hữu cơ và vô cơ. Thuật ngữ "tiền polyme" sẽ bao gồm cả hai, monome và oligome.

Thuật ngữ "xử lý dung dịch" là đã được biết đến trong ngành và để chỉ ứng dụng của lớp phủ hoặc màng mỏng cho nền nhờ sử dụng vật liệu khởi đầu dựa trên dung dịch (=chất lỏng). Trong bối cảnh của sáng chế, xử lý dung dịch đề cập đến việc chế tạo các sản phẩm thương mại, như thiết bị điện tử, thiết bị quang, và vật dụng gồm có các lớp phủ (trang trí) và cả đến việc chế tạo sản phẩm trung gian chứa composit QD hoặc lớp QD. Thông thường, ứng dụng của (các) dung dịch huyền phù được tiến hành ở điều kiện môi trường.

Thuật ngữ “composit QD” để chỉ vật liệu composit rắn vô cơ/chất hữu cơ chứa LC/QD, chất hoạt động bề mặt và nền. Dạng của composit QD bao gồm màng, vật liệu sợi và khối. Các composit QD được sử dụng đối với ứng dụng trong đó các LC/QD chỉ có chức năng quang, do các LC/QD không định hướng điện tử.

Ở các composit QD, các LC/QD được bao gồm trong nền, như nền polyme hoặc nền vô cơ, để tách rời về mặt không gian các LC/QD khỏi nhau. Tùy thuộc vào việc sử dụng, độ dày của màng composit QD có thể biến thiên trên khoảng rộng, nhưng thường là nằm trong khoảng từ 1 đến 1000 micron.

Thuật ngữ “lớp QD” để chỉ lớp mỏng chứa tinh thể phát quang (cụ thể là QD) và chất hoạt động bề mặt và không có, hoặc cơ bản là không có các thành phần bổ sung, như nền/chất kết dính. Lớp QD có thể tìm ra các ứng dụng khác nhau, bao gồm diot phát sáng chấm lượng tử (QLED) hoặc tế bào quang điện chấm lượng tử. Ở các ứng dụng này, LC/QD được định hướng điện tử; dòng điện chạy qua lớp QD bằng cách áp dụng điện áp. Sự phụ thuộc vào việc sử dụng, độ dày của lớp QD có thể biến thiên trên khoảng rộng, nhưng thường là nằm trong khoảng từ 3 đến 200nm, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 5 đến 100nm, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 6 đến 30nm. Lớp QD có thể được tạo thành từ lớp LC/QD đơn, do đó có độ dày bằng với kích cỡ của LC/QD được sử dụng và do đó xác định giới hạn dưới của độ dày.

Sáng chế sẽ được hiểu tốt hơn với việc tham khảo đến các hình vẽ.

Fig.1(a) và Fig.1(b) thể hiện các khía cạnh khác nhau của sáng chế. Trên Fig.1b, trục x thể hiện cỡ hạt, trục y thể hiện số hạt.

Fig. 2 thể hiện hình ảnh TEM của sản phẩm QD điển hình được tổng hợp theo sáng chế, thể hiện bản chất khối lập phương của cấu trúc tinh thể.

Fig. 3 thể hiện hình ảnh SEM của bột vật liệu khởi đầu rắn điển hình được tạo ra bằng cách kết tủa.

Theo khía cạnh thứ nhất, sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất hợp chất ở dạng tinh thể phát quang, cụ thể là các tinh thể phát quang từ nhóm chấm lượng tử. Cụ thể hơn, sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất hợp chất ở dạng tinh thể phát quang có cỡ hạt nằm trong khoảng từ 2 đến 50nm, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 3 đến 15nm, tinh thể phát quang này được chọn từ hợp chất có công thức (I)

$M^1 a M^2 b X_c$ (I),

trong đó

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

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

X là một hoặc nhiều anion được chọn từ nhóm bao gồm clorua, bromua, iodua, xyanit, thioxyanat, isothioxyanat và sulfit, tốt hơn là một hoặc nhiều halogenua được chọn từ nhóm bao gồm Cl, Br, và I,

a nằm trong khoảng từ 1 đến 4

b nằm trong khoảng từ 1 đến 2

c nằm trong khoảng từ 3 đến 9;

phương pháp này bao gồm các bước (a) tạo ra vật liệu rắn như được xác định dưới đây; và (b) tạo phân tán cho vật liệu này với sự có mặt của chất lỏng là như được xác định dưới đây.

Khía cạnh này của sáng chế sẽ được giải thích chi tiết hơn dưới đây.

Đã biết rằng, LC/QD là các vật liệu nhạy với môi trường. Trước tiên chúng có xu hướng kết tụ làm dẫn đến các con đường tái hợp không phát xạ, dẫn đến hiệu suất lượng tử phát quang giảm. Do đó, các giải pháp được lấy để tạo ổn định cho LC/QD một khi đã được tổng hợp. Phương pháp được mô tả ở đây thỏa mãn yêu cầu này bằng cách bộc lộ phương pháp sản xuất được cải thiện để tạo ra LC/QD ở dạng dung dịch huyền phù ổn định ("mực").

Phương pháp được mô tả ở đây có thể được xem là cách tiếp cận "trên - dưới", do vật liệu trước tiên được tổng hợp theo cách thông thường và sau đó được giảm về kích cỡ và được tạo ổn định để thu được LC/QD. Cách tiếp cận này đối lại với cách tiếp cận đã biết và được mô tả trong Kovalenko (đã được trình bày trên đây), mà là dưới lên. Phương pháp theo sáng chế được minh họa hơn nữa bằng thực nghiệm, nhưng không chỉ giới hạn ở các thực nghiệm được đề xuất dưới đây.

Phương pháp được mô tả ở đây tạo ra LC/QD có các đặc tính rất tốt. Trước tiên, giá trị FWHM nhỏ (Độ rộng của đỉnh phát xạ; ví dụ 19nm đối với phát xạ ở 507nm)

quan sát được. Thứ hai, hiệu suất lượng tử có độ phát quang cao quan sát được (ví dụ, 71% đối với phát xạ ở 507nm). Do đó, LC/QD được đề xuất bởi phương pháp theo sáng chế phù hợp đối với số lượng lớn các ứng dụng trong điện tử và thiết bị quang. Hơn nữa, LC/QD được đề xuất bởi phương pháp theo sáng chế còn phù hợp đối với lớp phủ vật dụng (không điện / không quang), như các lớp phủ trang trí.

Phương pháp theo sáng chế là tốt hơn, khi so với các phương pháp sản xuất đã biết. Trước tiên, nó chắc chắn hơn nhiều và có thể dễ dàng nâng quy mô. Thứ hai, nó yêu cầu ít hơn vật liệu khởi đầu và sản xuất ra ít sản phẩm phụ hơn. Thứ ba, không yêu cầu thay đổi dung môi thành dung môi có nhiệt độ sôi thấp (ví dụ toluen) sau khi tổng hợp LC/QD bởi vì việc tổng hợp có thể trực tiếp diễn ra trong dung môi có nhiệt độ sôi thấp. Kết quả là, giá thành sản xuất được giảm đáng kể, làm cho LC/QD khả thi với rất nhiều ứng dụng.

Hợp chất ở dạng tinh thể phát quang / chấm lượng tử có công thức (I): Phương pháp theo sáng chế tạo ra LC/QD có cỡ hạt trung bình nằm trong khoảng từ 2 đến 50nm, cụ thể là nằm trong khoảng từ 3 đến 15nm. LC/QD hơn nữa có phân bố cỡ hạt hẹp, như được chỉ ra bởi giá trị FWHM thấp của các đỉnh phát xạ.

Theo một phương án, sáng chế đề cập đến LC/QD có công thức (I), trong đó $a=1$, $b=1$, $c=3$.

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 $M^2 = Pb$.

Theo một phương án, sáng chế đề cập đến LC/QD có công thức (I), trong đó X là dạng kết hợp ít nhất là bằng hai nguyên tố được chọn từ Cl, Br, I.

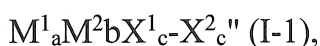
Theo một phương án, sáng chế đề cập đến LC/QD có công thức (I), được chọn từ $Cs_1Pb_1X_3$, cụ thể là $CsPbBr_3$, $CsPbBr_2I$. Phương án này còn bao gồm hỗn hợp mol tương ứng của $CsBr$ và $PbBr_2$ hoặc các hỗn hợp của CsI và $PbBr_2$.

Theo một phương án khác nữa, sáng chế đề cập đến LC/QD có công thức (I) còn bao gồm các vật liệu kích thích, tức là trong đó một phần của M^1 được thế bởi kim loại

kiềm khác, hoặc trong đó một phần của M^2 được thế bởi kim loại chuyển tiếp khác hoặc nguyên tố đất hiếm, hoặc trong đó một phần của X được thế bởi halogenua khác.

Theo một phương án khác nữa, sáng chế đề cập đến LC/QD có công thức (I), được chọn từ M^1SnX_3 , $M^1_3Bi_2X_9$, M^1GeX_3 .

Hợp chất có công thức (I) bao gồm hợp chất hợp thức và không hợp thức. Hợp chất có công thức (I) là hợp thức, trong đó trường hợp a, b và c là số tự nhiên; chúng không là hợp thức, trong đó trường hợp a, b và c là số nguyên. Theo một phương án khác nữa, sáng chế đề cập đến LC/QD có công thức (I) trong đó một phần của X được thế bởi một hoặc nhiều anion được chọn từ nhóm bao gồm xyanit, thioxyanat, isothioxyanat và sulfit. Như các phương án làm ví dụ đã được nhận diện.



Trong đó

M^1 , M^2 , a, b là như được nhận biết trên đây;

X^1 là halogenua như được nhận biết;

X^2 là anion được chọn từ xyanit, thioxyanat, isothioxyanat và sulfit;

$c'+c''$ là số thực nằm trong khoảng từ 3 đến 9 và $c'/c'' > 0,9$. Do sulfit là 2^- , nó đếm hai lần khi tính c'' .

Các phương án làm ví dụ có công thức (I-1) bao gồm $CsPbCl_2$ 0,9 CN 0,1, $CsSnBr_2$ (SCN) 1, $Cs_3Bi_2Br_8$ (NCS) 0,2, và $CsPbBr$ 0,43 I 2,43 S 0,07.

Vật liệu rắn: Vật liệu rắn phù hợp được đề xuất trong bước (a) có cỡ hạt trung bình ít nhất là bằng 15nm và phân bố cỡ hạt đa phân tán, thường là nằm trong khoảng từ 15nm đến 100 μ m, thông thường hơn là nằm trong khoảng từ 50nm đến 50 μ m. Cỡ hạt của vật liệu rắn sẽ được xác định bởi phương pháp SEM, TEM hoặc BET.

Hơn nữa, vật liệu rắn này có chế phẩm hóa học mà tương ứng với chế phẩm hóa học của LC/QD mong muốn. Do đó, vật liệu rắn này có chế phẩm hợp thức của a mol M^1 , b mol M^2 và c mol X.

Vật liệu này có thể được đề xuất cho quy trình theo sáng chế bởi các cách tiếp cận khác nhau, ví dụ (a1) (a2), (a3) như đã nhấn mạnh dưới đây. Vật liệu có thể được đề xuất đến bước (b) kể cả liên tục hoặc không liên tục bằng các phương pháp đã biết.

Quy trình tổng hợp ướt (a1): Sản xuất vật liệu rắn có công thức (I) là đã biết trên thực tế. Phương pháp thông thường nhất bao gồm các quy trình tổng hợp ướt như các quy trình kết tủa từ dung môi dựa trên hoặc là pha trong nước. Vật liệu có thể được đề xuất đến bước (b) kể cả liên tục hoặc không liên tục bằng các phương pháp đã biết. Cách tiếp cận này có thể được xem là "trên-dưới": Vật liệu khởi đầu rắn có được bởi tổng hợp ướt thể hiện sự phân bố cỡ hạt đa phân tán với cỡ hạt trung bình là $> 15\text{nm}$ (được đo bởi BET, SEM hoặc TEM) trong khi tinh thể phát quang tổng hợp thể hiện phân bố cỡ hạt rất hẹp với cỡ hạt trung bình nằm trong khoảng từ 2 đến 50nm (tham khảo Fig.1b). Bằng các phương pháp sau được mô tả ở đây, cỡ hạt trung bình và tính đa phân tán của vật liệu khởi đầu được giảm để thu được phân bố cỡ hạt hẹp và hạt có cỡ hạt nằm trong khoảng từ 2 đến 50nm.

Quy trình tổng hợp khô ở pha khí (a2-1): Một cách tiếp cận khác để sản xuất vật liệu rắn có công thức (I) bao gồm quy trình tổng hợp khô ở pha khí, cụ thể là các quy trình phân hủy và nhiệt phân, ví dụ, quy trình phun nhiệt phân ngọn lửa. Vật liệu rắn thu được bằng quy trình này thường là nhỏ hơn so với (a1).

Cách tiếp cận này còn có thể được xem là "trên-dưới": Vật liệu khởi đầu rắn có được bằng cách tổng hợp khô thể hiện sự phân bố cỡ hạt đa phân tán với cỡ hạt trung bình là $> 15\text{nm}$ (được đo bởi BET, SEM hoặc TEM) trong khi tinh thể phát quang tổng hợp thể hiện phân bố cỡ hạt rất hẹp với cỡ hạt trung bình nằm trong khoảng từ 2 đến 50nm (tham khảo Fig.1b). Do đó, ít nhất một phần của vật liệu khởi đầu được giảm về kích cỡ.

Quy trình tổng hợp khô bằng cách nghiền (a2-2): Cách tiếp cận khác nữa để sản xuất vật liệu rắn có công thức (I) bao gồm việc nghiền khô tiền chất hoặc vật liệu. Theo phương án này, vật liệu rắn là hỗn hợp của hai hoặc nhiều tiền chất khô có công thức $M^1_xX_1$ và $M^2_bX_{(c-a)}$, trong đó phần tử thể được xác định như trên đây. Ví dụ, CsPbBr_3 , Cs_4PbBr_6 , đạt tới được bởi hỗn hợp mol tương ứng của các tiền chất CsBr và PbBr_2 hoặc CsPbBr_2I đạt tới được bởi hỗn hợp tương ứng của tiền chất CsI và PbBr_2 . Vật liệu tinh thể khô có công thức (I) khi đó thu được trong quy trình nghiền khô, ví dụ sử dụng cối và chày hoặc quy trình bao gồm nghiền bi được khuấy trộn. Quy trình này có thể được xem là phản ứng ở trạng thái rắn được dẫn đến bằng cách nghiền.

Tạo ra tại chỗ (a3): Một cách khác nữa để tạo ra vật liệu rắn có công thức (I) bao gồm tạo ra tại chỗ, như phản ứng ở trạng thái rắn trong quá trình của quy trình tạo phân tán. Theo phương án này, vật liệu rắn là hỗn hợp của hai hoặc nhiều tiền chất không có công thức M^1X_1 và $M^2bX(c-a)$, trong đó phần tử thế được xác định như trên đây. Ví dụ $CsPbBr_3$, Cs_4PbBr_6 , đạt tới được bởi hỗn hợp mol tương ứng của các tiền chất $CsBr$ và $PbBr_2$ hoặc $CsPbBr_2I$ đạt tới được bởi hỗn hợp tương ứng của tiền chất CsI và $PbBr_2$. Vật liệu tinh thể có công thức (I) khi đó được hình thành trong quá trình của quy trình tạo phân tán (tức là tại chỗ) bằng phản ứng của hai tiền chất là vật liệu rắn.

Tiền chất nêu trên đây, đến lượt, có được bằng các phương pháp đã biết, như các quy trình tổng hợp ướt, các quy trình tổng hợp khô. Chuyên gia trong ngành có khả năng lựa chọn phù hợp tiền chất để thu được tinh thể phát quang có công thức (I). Lại lần nữa, cách tiếp cận này còn có thể được xem là "trên-dưới", do tiền chất được sử dụng là lớn hơn so với LC/QD thu được.

Theo một phương án, cỡ hạt trung bình của vật liệu rắn ít nhất là 15nm (được xác định bởi BET, SEM hoặc TEM), tốt hơn là nằm trong khoảng từ 15nm đến 100 μ m, nhiều hơn tốt hơn là nằm trong khoảng từ 50nm đến 50 μ m.

Theo phương án ưu tiên, vật liệu rắn bao gồm chế phẩm đơn có cùng hóa học lượng pháp làm LC/QD cuối có công thức (I).

Bước (b): Không bị ràng buộc bởi lý thuyết, tin rằng ngay khi phân tán vật liệu khởi đầu ở pha lỏng nhiều tác động xuất hiện đồng thời hoặc kế tiếp.

Trước tiên, vật liệu rắn được phân bố đều trong phạm vi pha lỏng.

Thứ hai, vật liệu rắn được tiếp xúc với chất hoạt động bề mặt. Tin rằng vật liệu nhờ đó được phủ và được tạo ổn định ở pha lỏng.

Thứ ba, cỡ hạt của vật liệu rắn được giảm. Không bị ràng buộc bởi lý thuyết tin rằng việc phân bố cỡ hạt đơn phân tán thu được bằng hai cơ chế xuất hiện: (1) nghiền/chia tách cơ học của hạt so với kích cỡ LC/QD cuối, (2) làm chín Ostwald và thiêu kết hạt nhỏ hơn so với kích cỡ LC/QD cuối.

Trong các phương án cụ thể, cỡ hạt trung bình của vật liệu khởi đầu rắn ít nhất là bằng 1,5 lần (tốt hơn là ít nhất 2 lần, tốt nhất là ít nhất 5 lần) cao hơn so với cỡ hạt trung bình của tổng hợp LC/QD tương ứng.

Chất lỏng: như đã nhấn mạnh trên đây, bước tạo phân tán (b) được thực hiện ở pha lỏng. Chất lỏng phù hợp có thể được chọn từ (i) chất hoạt động bề mặt lỏng, (ii) dạng kết hợp của chất hoạt động bề mặt (lỏng hoặc rắn) và dung môi, (iii) dạng kết hợp của chất hoạt động bề mặt (lỏng hoặc rắn), dung môi và tiền polyme hoặc polyme (lỏng hoặc rắn) và (iv) dạng kết hợp của chất hoạt động bề mặt (lỏng hoặc rắn) và tiền polyme lỏng.

Theo phương án (i), pha lỏng bao gồm (hoặc cơ bản là bao gồm) chất hoạt động bề mặt lỏng. Phương án này là được ưu tiên, do nó là hệ thống đơn giản không sử dụng dung môi.

Theo phương án (ii), pha lỏng bao gồm (hoặc cơ bản là bao gồm) dạng kết hợp của chất hoạt động bề mặt (lỏng hoặc rắn) và (các) dung môi. Phương án này là được ưu tiên, vì nó cho phép sử dụng chất hoạt động bề mặt rắn.

Theo phương án (iii), pha lỏng bao gồm (hoặc cơ bản là bao gồm) dạng kết hợp của chất hoạt động bề mặt (lỏng hoặc rắn), (các) dung môi và tiền polyme hoặc polyme (lỏng hoặc rắn). Phương án này là được ưu tiên, do nó đề xuất chế phẩm mà có thể được sử dụng trực tiếp để sản xuất các dạng trung gian là như được xác định dưới đây.

Theo phương án (iv), pha lỏng bao gồm (hoặc cơ bản là bao gồm) tiền polyme lỏng. Phương án này là được ưu tiên, do nó đề xuất chế phẩm mà không có dung môi và mà có thể được sử dụng trực tiếp để sản xuất các dạng trung gian là như được xác định dưới đây.

Dung môi: Thuật ngữ dung môi là như được xác định trên đây. Để tránh nhầm lẫn, thuật ngữ dung môi cả không bao gồm chất hoạt động bề mặt cũng không bao gồm tiền polyme.

Có lợi là, dung môi được chọn từ nhóm bao gồm hydrocacbon (bao gồm hydrocacbon mạch thẳng, mạch nhánh và mạch vòng), hydrocacbon thơm, ete (bao gồm glycol-ete), este, rượu, keton. Tốt hơn là dung môi được chọn từ nhóm bao gồm mạch thẳng và C₅₋₂₄alkan được tạo nhánh, alkan này là không được thế hoặc được thế bởi phenyl hoặc naphthyl. Tốt nhất là, dung môi được chọn từ nhóm bao gồm C₅₋₁₅alkan mạch thẳng và toluen.

Theo một phương án khác nữa, dung môi thể hiện nhiệt độ sôi thấp hơn 140°C, tốt hơn là thấp hơn 120°C. Là một khía cạnh có lợi của phương pháp theo sáng chế, giờ đây có thể để thu được LC/QD ở nhiệt độ thấp hơn nhiều khi so với các phương pháp trước đó, như phương pháp Protesescu hoặc Zhang (cả hai được trình bày trên đây, sử dụng các phương pháp tổng hợp ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 140 đến 200°C).

Tiền polyme: Thuật ngữ tiền polyme là như được xác định trên đây. Có lợi là, tiền polyme được chọn từ nhóm bao gồm acrylat, cacbonat, sulfon, epoxy, vinyl, uretan, imit, este, furan, melamin, styren, và silicon. Tốt hơn là, tiền polyme được chọn từ nhóm bao gồm acrylat, uretan, styren. Đặc biệt tốt là, tiền polyme được chọn từ nhóm bao gồm acrylat.

Chất hoạt động bề mặt: Phạm vi đa dạng rộng của chất hoạt động bề mặt có thể được sử dụng trong bối cảnh của sáng chế. Chất hoạt động bề mặt phù hợp có thể được xác định theo các thực nghiệm thông thường; việc lựa chọn của nó chủ yếu phụ thuộc vào polyme được sử dụng trong bước tiếp theo và bản chất của vật liệu rắn. Chất hoạt động bề mặt có thể được chọn từ nhóm chất hoạt động bề mặt không ion, chất hoạt động bề mặt cation, chất hoạt động bề mặt lưỡng ion và chất hoạt động bề mặt anion. Đã được biết đến trong ngành là, việc kết hợp hai hoặc nhiều chất hoạt động bề mặt là để cải thiện các đặc tính có lợi; dạng kết hợp này của chất hoạt động bề mặt cũng là được bao gồm trong sáng chế.

Chất hoạt động bề mặt không ion bao gồm: maleic polyme như Poly(maleic anhydrit-alt-1-octadexen), polyamin, alkylamin, (ví dụ N-alkyl-1,3-propylen-diamin, N-alkyldipropylen-triamin, N-alkyltripropylen-tetraamin, N-alkylpolypropylen-polyamin), poly-(etylenimin), polyeste, alkyl este (ví dụ xetylpalmitat), alkyl polyglycol ete (như rượu béo polyglycol ete với 3-25 đơn vị etoxy (EO), ví dụ Dehypon E124) và rượu oxopolyglycolet), hỗn hợp alkyl/aryl polyglycolet, alkyl polyglucosit (APGs), rượu béo, như rượu stearyl (ví dụ Lorol C18TM). Chất hoạt động bề mặt không ion còn bao gồm chất hoạt động bề mặt sản phẩm cộng polyme etoxylat và/hoặc propoxylat (EO/PO), như rượu béo alkoxyat, sản phẩm cộng rượu EO/PO (bao gồm sản phẩm cộng rượu béo EO/PO, sản phẩm cộng rượu oxo EO/PO), copolyme khối EO/PO, copolyme khối etylen diamin etylen oxit-propylen oxit (EO/PO), sản phẩm cộng rượu EO (béo) được chụp đầu mút và sản phẩm cộng EO/PO

(ví dụ butyl được chặn đầu mút), este của axit carboxylic, cụ thể là sản phẩm cộng EO/PO và sorbitan este (ví dụ từ nhóm bao gồm SPAN).

Chất hoạt động bề mặt không ion còn bao gồm alkoxy-silan và sản phẩm thủy phân của chúng.

Chất hoạt động bề mặt không ion còn bao gồm alkylphosphins, alkylphosphin oxit (ví dụ trioctylphosphin oxit - TOPO) và alkylthiol.

Chất hoạt động bề mặt không ion còn bao gồm alkyl este của axit béo (ví dụ xetyl palmitat, axit lauric, axit capric).

Nhóm chất hoạt động bề mặt không ion được ưu tiên là alkyliminesalkylamin, ví dụ dioctylamin, oleylamin, octadexylamin, hexadexylamin.

Chất hoạt động bề mặt cation bao gồm: alkylamoni halogenua, cụ thể hơn alkyltrimetylamoni halogenua ví dụ xetyltrimetylamoni bromua, dialkyldimetylamonihalogenua như ví dụ distearyldimetylamoni clorua, trialkylmetylamoni halogenua ví dụ trioctylmetylamoni clorua, diquarternarypolydimetylsiloxan.

Chất hoạt động bề mặt lưỡng ion bao gồm: betain, như caprylicglyxinat, cocamidopropylbetain, và dinatri cocoamphodixetat.

Chất hoạt động bề mặt anion bao gồm sulfats, sulfonates, phosphates, và carboxylat. Các ví dụ đặc hiệu bao gồm phosphate este của alkyl ete, amoni lauryl sulfat, alkali lauryl sulfat và alkyl-ete sulfat liên quan ví dụ alkalilaureth sulfat.

Nhóm chất hoạt động bề mặt anion được ưu tiên là carboxylat từ nhóm axit béo, như axit oleic, axit stearic, palmitic axit.

Trong phương án được ưu tiên, chất hoạt động bề mặt được chọn từ liệt kê sau: SP 13300, SP 20000, SP 24000SC, SP 41000, SP540, BYK9077, Hypermer KD1-SO-(AP), Span65, Span80, Span85, axit metoxy-etoxy-etoxy-axetic, oleylamin, axit oleic, axit stearic, Poly(maleic anhydrit-alt-1-octadexen), và TOPO.

Trong phương án được ưu tiên hơn nữa, chất hoạt động bề mặt được chọn từ liệt kê sau: SP 13300, SP 20000, SP 24000SC, SP 41000, SP540, BYK9077, Hypermer KD1-SO-(AP), Span65, Span80, Span85, axit metoxy-etoxy-etoxy-axetic, axit stearic,

Poly(maleic anhydrit-alt-1-octadexen), và TOPO, hexadexylamin, octadexylamin, dioctylamin.

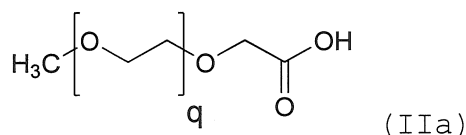
Theo một phương án khác nữa, chất hoạt động bề mặt được chọn từ nhóm bao gồm chất hoạt động bề mặt anion, cation, không ion và ion lưỡng tính chứa nhóm ở đầu tận cùng mang chức không cực được chọn từ nhóm bao gồm mạch alkyl hoặc alkyl-ete với từ 4 đến 30, tốt hơn là từ 6 đến 24, tốt nhất là từ 8 đến 20 nguyên tử cacbon.

Theo một phương án khác nữa, chất hoạt động bề mặt được chọn từ nhóm bao gồm chất hoạt động bề mặt anion, chất hoạt động bề mặt cation, chất hoạt động bề mặt không ion và chất hoạt động bề mặt lưỡng ion có một hoặc nhiều gốc hóa học được chọn từ nhóm bao gồm alkyl ete với công thức $\text{RO}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_n-$ (nhờ đó m và n độc lập với nhau là từ 0 đến 10, nhưng $m+n>2$ và nhờ đó R là C_{1-5} -alkyl)

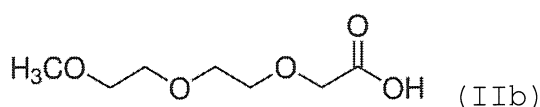
Theo một phương án khác nữa, chất hoạt động bề mặt anion được chọn từ axit monocarboxylic chứa đuôi polyete có công thức (II),



trong đó R là C_{1-5} -alkyl, q là số nguyên từ 0 đến 5 và n là số nguyên từ 1 đến 3. Năm hợp chất đặc biệt được ưu tiên của loại này là:



trong đó q là từ 0 đến 4. Hợp chất này tương ứng với hợp chất có công thức (II), trong đó R=Metyl, n=2 và q là số nguyên từ 0 đến 4. Hợp chất đặc biệt được ưu tiên của loại này là



Quy trình tạo phân tán: Các quy trình tạo phân tán phù hợp bao gồm phương pháp tạo phân tán có nghiền bi. Theo một phương án được ưu tiên, phương pháp tạo phân tán là nghiền bi tốt hơn là nhờ sử dụng máy nghiền bi có cánh khuấy. Theo một phương án được ưu tiên kích cỡ bi là nhỏ hơn 5mm, tốt hơn là nhỏ hơn 500 micron. Theo một phương án khác nữa, phương pháp tạo phân tán là nghiền bi với kích cỡ bi

nằm trong khoảng từ 10 đến 1000 μm , tốt hơn là nằm trong khoảng từ 20 đến 500 μm . Theo một phương án khác nữa, phương pháp tạo phân tán là nghiền bi với công suất đầu vào đặc hiệu trên trọng lượng dung dịch huyền phù ít nhất là 10 W/kg, tốt hơn là 100 W/kg, tốt nhất là 1000 W/kg. Theo một phương án khác nữa, nhiệt độ dung dịch huyền phù trong quá trình của quy trình tạo phân tán là nhỏ hơn 140°C, tốt hơn là nhỏ hơn 120°C, tốt nhất là nhỏ hơn 70°C. Ngạc nhiên phát hiện ra rằng, vật liệu rắn là như được xác định trên đây có thể được chuyển đổi thành LC/QD với các đặc tính quang rất tốt (hiệu suất lượng tử cao, FWHM nhỏ) nhờ sử dụng nghiền bi được khuấy trộn, tạo ra LC/QD với các đặc tính rất tốt và ở nhiệt độ phản ứng thấp. Đây được xem là ưu điểm cao hơn đáng kể so với các phương pháp đã biết.

Theo một phương án khác nữa của phương pháp theo sáng chế, tỷ lệ trọng lượng vật liệu rắn: vật liệu lỏng (dung môi + tiền polyme + chất hoạt động bề mặt) nằm trong khoảng từ 0,0001 đến 0,5, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,0005 đến 0,1, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 0,001 đến 0,05.

Theo một phương án khác nữa của phương pháp theo sáng chế, tỷ lệ trọng lượng của chất hoạt động bề mặt: vật liệu rắn nằm trong khoảng từ 100 đến 0,1, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 50 đến 0,5, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 20 đến 1.

Xử lý sau: theo một phương án khác nữa, LC/QD tổng hợp có thể được đưa vào xử lý sau, như được trình bày dưới đây trong các bước (b-2) (b-3), (b-4), và (b-5).

Theo một phương án của xử lý sau này, nguyên tử halogen X của các tổng hợp LC/QD có thể được thế toàn bộ hoặc một phần với các nguyên tử halogen khác bằng cách trao đổi anion. Cụ thể alkali halogenua, như NaI, KI, LiI, và chì halogenua, như PbI₂, có thể được sử dụng để trao đổi anion (b-2). Điều này cho phép điều chỉnh tinh thể phát xạ.

Theo một phương án khác nữa, của xử lý sau này hai hoặc nhiều dạng của tinh thể phát quang có công thức (I) được trộn bằng các cách trộn khác nhau dạng của tinh thể phát quang, ví dụ bằng cách kết hợp hai dung dịch huyền phù chứa tinh thể phát quang này, đỉnh phát xạ của chế phẩm được điều chỉnh. (b-5)

Theo một phương án khác nữa, chế phẩm theo sáng chế có thể được tinh chế từ chất hoạt động bề mặt dư bằng cách lọc áp lực chế phẩm tổng hợp được. (b-3)

Theo một phương án khác nữa, hàm lượng LC/QD rắn của chế phẩm theo sáng chế có thể được tăng bằng cách lọc áp lực hoặc làm bay hơi dung môi của chế phẩm tổng hợp được. (b-4)

Theo khía cạnh thứ hai, sáng chế đề cập đến chế phẩm ở dạng dung dịch huyền phù, còn được gọi là "mực", và việc sử dụng nó. Khía cạnh này của sáng chế sẽ được giải thích chi tiết hơn dưới đây.

Do đó, sáng chế còn đề xuất chế phẩm ở dạng dung dịch huyền phù chứa (i) tinh thể phát quang có công thức (I) như được mô tả ở đây;

(ii) chất hoạt động bề mặt như được mô tả ở đây nhưng loại trừ oleyl amin, axit oleic và trioctylphosphin; và (iii) tùy ý dung môi như được mô tả ở đây; và (iv) tùy ý polyme hoặc tiền polyme như được mô tả ở đây. Chế phẩm này là mới và có thể thu được bằng phương pháp theo sáng chế, như được mô tả theo khía cạnh thứ nhất của sáng chế.

Theo một phương án, sáng chế đề xuất dung dịch huyền phù trong đó hiệu suất lượng tử của chúng là $> 20\%$, tốt hơn là $> 50\%$, tốt nhất là $> 70\%$.

Theo một phương án khác nữa, sáng chế đề xuất dung dịch huyền phù trong đó FWHM của LC/QD đối với phát xạ nhìn thấy được là $< 50\text{nm}$, tốt hơn là $< 40\text{nm}$, tốt nhất là $< 30\text{nm}$.

Theo một phương án khác nữa, sáng chế đề xuất dung dịch huyền phù trong đó FWHM của LC/QD có đỉnh phát xạ nằm trong khoảng từ 480 đến 550nm hoặc nằm trong khoảng từ 600 đến 680nm là $< 40\text{nm}$, 5 tốt hơn là $< 30\text{nm}$, tốt nhất là $< 20\text{nm}$.

Theo một phương án khác nữa, sáng chế đề xuất dung dịch huyền phù trong đó FWHM của LC/QD có đỉnh phát xạ nằm trong khoảng từ 480 đến 530nm là $< 40\text{nm}$, tốt hơn là $< 30\text{nm}$, tốt nhất là $< 20\text{nm}$.

Lượng các thành phần (i), (ii), (iii) và (iv) có thể biến thiên trên khoảng rộng và phụ thuộc vào, trong số những cái khác, việc sử dụng mong muốn của nó và bản chất của chất hoạt động bề mặt.

Theo một phương án, tỷ lệ trọng lượng của tinh thể phát quang (i): vật liệu lỏng (ii)+(iii)+(iv) nằm trong khoảng từ 0,0001 đến 0,5, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,0005 đến 0,3, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 0,001 đến 0,1.

Theo một phương án khác nữa, tỷ lệ trọng lượng của chất hoạt động bề mặt (ii): tinh thể phát quang (i) nằm trong khoảng từ 100 đến 0,05, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 50 đến 0,2, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 20 đến 1.

Theo một phương án khác nữa, nồng độ polyme hoặc tiền polyme nằm trong khoảng từ 0,1 đến 30% theo trọng lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 20% theo trọng lượng, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 1 đến 10% theo trọng lượng của tổng trọng lượng chế phẩm.

Như đã nhấn mạnh trên đây, thành phần (i) và (ii) là bắt buộc, while thành phần (iii) và (iv) là tùy ý. Do đó, sáng chế đề cập đến mực chứa (tức là chứa hoặc bao gồm):

- các thành phần (i), (ii) nhờ đó (ii) là chất lỏng, không (iii) không (iv);
- các thành phần (i), (ii), (iii), không (iv);
- các thành phần (i), (ii), (iv), không (iii);
- các thành phần (i), (ii), (iii) và (iv).

Theo một phương án khác nữa, chế phẩm chứa thành phần (i), (ii), (iii) và (iv), trong đó thành phần (ii) chứa hydrocacbon thơm, tốt hơn là toluen và thành phần (iv) chứa copolyme olefin mạch vòng.

Theo một phương án khác nữa, chế phẩm chứa thành phần (i), (ii), (iii) và (iv), trong đó thành phần (ii) chứa alkan mạch thẳng và/hoặc hydrocacbon thơm và thành phần (iv) chứa copolyme styren và/hoặc copolyme khối styren.

Mực không có dung môi: Sáng chế đề xuất chế phẩm ở dạng dung dịch huyền phù như được mô tả ở đây, chứa các thành phần (i), (ii) và (iv), nhưng mà không có, hoặc cơ bản là không có, dung môi (iii). Theo phương án này, tỷ lệ trọng lượng LC/QD (i): vật liệu lỏng (tiền polyme (iv)+ chất hoạt động bề mặt (ii)) tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,0001 đến 0,5, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,0005 đến 0,3, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 0,001 đến 0,1. Chế phẩm này có thể được gọi là mực không có dung môi và là đặc biệt phù hợp để cung cấp nó cho các nhà sản xuất các dạng trung gian hoặc các thiết bị như được trình bày dưới đây.

Tiền polyme đặc biệt phù hợp đối với mực không có dung môi bao gồm acrylat, epoxy, uretan, silicon, styren. Lại lần nữa, thuật ngữ tiền polyme bao gồm các monome và oligome của chúng. Tốt hơn là mực không có dung môi bao gồm acrylat.

Mực được xem là không có dung môi khi chứa ít hơn 10% theo trọng lượng dung môi, tốt hơn là ít hơn 1% dung môi theo trọng lượng.

Theo một phương án khác nữa, mực không có dung môi còn chứa chất khơi mào polyme hóa, như chất khơi mào quang gốc hoặc chất khơi mào gốc nhạy nhiệt độ.

Nồng độ: Sáng chế đề xuất chế phẩm ở dạng dung dịch huyền phù như được mô tả ở đây, mà không có, hoặc cơ bản là không có, dung môi (iii), mà không có hoặc cơ bản là không có tiền polyme (iv) và trong chất hoạt động bề mặt (ii) là chất hoạt động bề mặt lỏng. Theo phương án này, tỷ lệ trọng lượng của chất hoạt động bề mặt (ii): LC/QD (i) tốt hơn là nằm trong khoảng từ 100 đến 1, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 50 đến 2, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 20 đến 10.

Mực như được mô tả ở đây được phát hiện ra với nhiều ứng dụng, chúng là đặc biệt hữu dụng để chuyển đổi ánh sáng xanh da trời thành ánh sáng trắng, cụ thể là với việc sử dụng adiot phát sáng (LED).

Theo khía cạnh thứ ba, sáng chế đề cập đến chế phẩm polyme rắn và việc sử dụng nó. Thuật ngữ chế phẩm polyme rắn để chỉ nền polyme hữu cơ hoặc vô cơ chứa các LC/QD như được mô tả ở đây. Khía cạnh này của sáng chế sẽ được giải thích chi tiết hơn dưới đây.

Theo một phương án, sáng chế đề xuất chế phẩm polyme rắn chứa (i) LC/QD như được mô tả ở đây, (ii) chất hoạt động bề mặt như được mô tả ở đây nhưng loại trừ oleyl amin, axit oleic và trioctylphosphin và (iii) polyme được hóa rắn/được xử lý, tốt hơn là được chọn từ polyme hữu cơ.

Theo một phương án khác nữa, polyme hữu cơ tốt hơn là được chọn từ danh sách gồm polyme acrylat, polyme cacbonat, polyme sulfon, polyme epoxy, polyme vinyl, polyme uretan, polyme imit, polyme este, polyme furan, polyme melamin, polyme styren và polyme silicon. Do đó, polyme này tốt hơn là bao gồm các đơn vị lặp lại của tiền polyme như được mô tả ở đây. Hơn nữa, polyme có thể mạch thẳng hoặc được tạo liên kết ngang.

Theo một phương án khác nữa, polyme hữu cơ tốt hơn là được chọn từ danh sách gồm polyme acrylat, polyme epoxy, polyme uretan, polyme styren, polyme silicon và copolyme olefin mạch vòng. Do đó, polyme này tốt hơn là bao gồm các đơn vị lặp lại của tiền polyme như được mô tả ở đây. Hơn nữa polyme có thể mạch thẳng hoặc được tạo liên kết ngang.

Theo một phương án, polyme hữu cơ chứa copolyme styren và/hoặc copolyme khối styren.

Tốt hơn là copolyme khối của styren và isopren và copolyme khối của styren, etylen và buten.

Theo một phương án, tỷ lệ trọng lượng LC/QD : nền (polyme + chất hoạt động bề mặt), trong đó chế phẩm polyme rắn này nằm trong khoảng từ 0,0001 đến 0,1, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,0005 đến 0,05, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 0,001 đến 0,02.

Theo một phương án, tỷ lệ trọng lượng của chất hoạt động bề mặt : LC/QD trong đó chế phẩm polyme rắn này nằm trong khoảng từ 100 đến 0,05, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 50 đến 0,2, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 20 đến 1.

Theo một phương án khác nữa, hiệu suất lượng tử của chế phẩm polyme rắn theo sáng chế là $> 20\%$, tốt hơn là $> 50\%$, tốt nhất là $> 70\%$

Theo một phương án khác nữa, FWHM của chế phẩm polyme rắn theo sáng chế đối với phát xạ nhìn thấy được là $< 50\text{nm}$, tốt hơn là, $< 40\text{nm}$, tốt nhất là $< 30\text{nm}$.

Theo khía cạnh thứ tư, sáng chế đề cập đến sản phẩm trung gian chứa nền dạng tấm được phủ với một hoặc nhiều lớp, trong đó ít nhất một trong các lớp này là lớp chức năng, trong đó lớp chức năng này chứa chế phẩm polyme rắn như được mô tả ở đây. Khía cạnh này của sáng chế sẽ được giải thích chi tiết hơn dưới đây.

Theo phương án ưu tiên, lớp chức năng chuyển đổi ánh sáng xanh da trời thành ánh sáng trắng. Do đó, sáng chế đề xuất việc sử dụng chế phẩm polyme rắn để chuyển đổi ánh sáng xanh da trời thành ánh sáng trắng, cụ thể là với việc sử dụng diot phát sáng (LED) hoặc ở màn hình tinh thể lỏng.

Theo khía cạnh thứ năm, sáng chế đề cập đến thiết bị / vật dụng mới. Khía cạnh này của sáng chế sẽ được giải thích chi tiết hơn dưới đây.

Theo một phương án, sáng chế đề xuất các thiết bị được chọn từ nhóm bao gồm thiết bị điện tử và thiết bị quang, trong đó các thiết bị này gồm có nền và lớp chức năng; và trong đó lớp chức năng này chứa LC/QD có công thức (I) như được mô tả ở đây và chất hoạt động bề mặt như được mô tả ở đây, nhưng loại trừ oleyl amin, axit oleic và trioctylphosphin. Thiết bị này có thể được chọn từ nhóm bao gồm màn hình hiển thị, thiết bị di động, thiết bị phát sáng, và tế bào quang điện, cụ thể là trong đó thiết bị là màn hình tinh thể lỏng hoặc LED chấm lượng tử (QLED).

Theo một phương án, sáng chế đề xuất vật dụng gồm có nền và lớp phủ, cụ thể là các lớp phủ trang trí, lớp phủ này chứa LC/QD có công thức (I) như được mô tả ở đây và chất hoạt động bề mặt như được mô tả ở đây, nhưng loại trừ oleyl amin, axit oleic và trioctylphosphin.

Theo khía cạnh thứ sáu, sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất chế phẩm polyme như được mô tả ở đây. Phương pháp này bao gồm các bước đã được biết đến trong ngành, nhưng nhờ sử dụng mực như được mô tả ở đây làm một, hoặc duy nhất, vật liệu khởi đầu.

Theo khía cạnh thứ bảy, sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất sản phẩm trung gian như được mô tả ở đây. Khía cạnh này của sáng chế sẽ được giải thích chi tiết hơn dưới đây.

Sản phẩm trung gian theo sáng chế có thể thu được bằng các quy trình dung dịch. Đây được xem là ưu điểm đáng kể, do nó tạo khả năng sản xuất tất cả các lớp bởi các công nghệ áp dụng được đơn giản trên phạm vi rộng và xử lý liên tục. Do đó, sáng chế còn đề xuất phương pháp sản xuất sản phẩm trung gian như được mô tả ở đây, phương pháp này bao gồm bước (e) tạo ra nền và (f) làm lắng chế phẩm polyme rắn như được mô tả ở đây trên nền này, tốt hơn là bằng cách phủ hoặc in mực như được mô tả ở đây tiếp theo là làm khô và/hoặc xử lý.

Theo khía cạnh thứ tám, sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất thiết bị điện tử như được mô tả ở đây. Khía cạnh này của sáng chế sẽ được giải thích chi tiết hơn dưới đây.

Việc sản xuất các thiết bị xuất phát từ sản phẩm trung gian được mô tả trên đây là đã biết trên thực tế, nhưng vẫn chưa được áp dụng cho các sản phẩm trung gian đặc hiệu của sáng chế.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Để minh họa hơn nữa sáng chế, có đề xuất các ví dụ sau. Các ví dụ này được đề xuất mà không có hàm ý giới hạn phạm vi của sáng chế. Nếu không được nêu ra cụ thể khác đi, tất cả của các hóa chất là sản phẩm của Aldrich.

Ví dụ 1: Tổng hợp từ vật liệu rắn thu được bằng phương pháp kết tủa

Xesi chì tribromua (CsPbBr_3) được tổng hợp bằng cách trộn PbBr_2 và CsBr trong điều kiện axit. Cụ thể, 2mmol PbBr_2 (0,731g, 98% ABCR) được hòa tan trong 3ml HBr đậm đặc (48%, AlfaAesar). 2mmol CsBr (0,426g, 99,9% ABCR) được hòa tan trong 1ml H_2O và được bổ sung vào dung dịch PbBr_2 . Ngay lập tức có tạo kết tủa từ dung dịch là chất rắn màu cam tươi. Lọc chất rắn, rửa 4 lần với EtOH tuyệt đối và làm khô trong chân không trong 5 giờ để thu được 1,12g orthorhombic tinh khiết CsPbBr_3 (96,8% hiệu suất). Vật liệu này không thể hiện phát quang bất kỳ. Phân tích SEM thể hiện rằng, cỡ hạt trung bình nằm trong khoảng từ 0,5 đến 6 micron.

Bột CsPbBr_3 khô được bổ sung vào Oleylamin (70%, Aldrich) (CsPbBr_3 : Oleylamin = 1:10) và Toluen (>99,7 %, Fluka). Nồng độ cuối của CsPbBr_3 bằng 1%. Hỗn hợp khi đó được tạo phân tán bằng cách nghiền bi nhờ sử dụng hạt Yttrium ổn định Zircon với kích cỡ bằng 200 micron ở điều kiện môi trường trong khoảng thời gian 1 giờ tạo ra mực với độ phát quang xanh lá cây. Các đặc tính hấp thụ và độ phát quang của mực được ghi trong dung dịch được đối trọng với không khí được đặt trong chậu thủy tinh thạch anh 10mm với máy đo quang phổ Perkin Elmer Lambda 45 và máy đo huỳnh quang Perkin Elmer LS50B được trang bị với ống quang Hamamatsu R928, tương ứng. Mực được pha loãng với toluen cho đến khi giá trị hấp thụ không vượt quá 0,1 ở bước sóng kích thích.

Hiệu suất lượng tử phát quang do bức xạ của mực nêu trên đây bằng 71% với đỉnh phát xạ tập trung ở 507nm. FWHM của phát xạ được xác định là 19nm. Dung dịch huỳnh quang (Analytical Reference grade, Aldrich) trong 0,1 M NaOH được sử dụng làm hiệu suất lượng tử phát quang do bức xạ tiêu chuẩn.

Phân tích TEM của mực (Fig.2) thể hiện sự có mặt của hạt được tạo dạng khối lập phương với phân bố cỡ hạt rất hẹp.

Để phân tích XRD của mực, QD được tạo kết tủa bởi axetonitril và được làm khô để phân tích. CsPbBr₃ dạng lập phương là pha trội.

Thực nghiệm trên đây được lặp lại nhưng với metyl-metacrylat tinh khiết thay cho toluen. Mực thành phẩm thể hiện phát xạ chuyển dịch hơi xanh da trời.

Ví dụ 2: Tổng hợp từ vật liệu rắn thu được bằng nhiệt phân phun ngọn lửa

Để điều chế tiền chất CsPbBr₃, 2,5mmol xesi axetat (0,48g, ABCR), 2,5mmol chì 2-ethylhexanoat (1,23g, Strem) được bổ sung vào axit 2-ethylhexanoic (Aldrich) và được hòa tan bằng cách gia nhiệt hỗn hợp trong 1 giờ ở 150 °C. Sau khi làm mát đến nhiệt độ trong phòng 7,5mmol bromobenzen (1,18g, Aldrich) được bổ sung vào hỗn hợp. Pha loãng dung dịch thu được với xylen 1:2 theo trọng lượng. Tiền chất được nạp (9ml/ phút, HNP Mikrosysteme, micro annular gear pump mzs-2900) đến vòi phun, được tạo phân tán bởi oxy (9l/ phút, PanGas tech.) và bốc cháy bởi ngọn lửa metan-oxy được trộn trước (CH₄: 1,2 l/ phút, O₂: 2,2/ 1 phút). Lọc khí thải thông qua bộ lọc sợi thủy tinh (Schleicher & Schuell) bởi bơm chân không (Busch, Seco SV1040CV) ở khoảng 20 m³ /h. Bột oxit thu được được thu thập từ bộ lọc sợi thủy tinh. Phân tích XRD của bột thu được đã khẳng định chế phẩm của CsPbBr₃. Phân tích SEM thể hiện rằng, cỡ hạt trung bình là nhỏ hơn 500nm.

Bột CsPbBr₃ được bổ sung vào Span65 (Aldrich) (CsPbBr₃:Span65 = 1:10) và Toluene (>99,7 %, Fluka). Nồng độ cuối của CsPbBr₃ bằng 0,2%. Hỗn hợp khi đó được tạo phân tán bằng cách nghiền bi nhờ sử dụng hạt Yttrium ổn định Zircon với kích cỡ bằng 50 micron ở điều kiện môi trường trong khoảng thời gian 30 phút tạo ra mực với độ phát quang xanh lá cây. Các đặc tính hấp thụ và độ phát quang của mực được ghi lại như được thể hiện trong Ví dụ 1. Hiệu suất lượng tử phát quang do bức xạ của mực nêu trên đây bằng 37% với đỉnh phát xạ tập trung ở 511nm. FWHM của phát xạ được xác định là bằng 25nm.

Để phân tích XRD của mực, QD được tạo kết tủa bởi axetonitril và được làm khô để phân tích. CsPbBr₃ dạng lập phương là pha trội.

Ví dụ 3: Tổng hợp từ vật liệu rắn được tạo thành từ hỗn hợp của hai tiền chất khác nhau

Trộn các bột có trên thị trường là CsBr (99,9%, ABCR) và PbBr₂ (98%, ABCR) theo tỷ lệ mol tương đương dẫn đến chế phẩm hợp thức thực chất của CsPbBr₃. Hỗn hợp muối được bổ sung vào Oleylamin (70%, Aldrich) (CsPbBr₃:Oleylamin = 1:10) và Toluene (>99,7 %, Fluka). Nồng độ cuối của CsPbBr₃ bằng 0,2%. Hỗn hợp khi đó được tạo phân tán bằng cách nghiền bi nhờ sử dụng hạt Yttrium ổn định Zircon với kích cỡ bằng 50 micron ở điều kiện môi trường trong khoảng thời gian 150 phút tạo ra mực với độ phát quang xanh lá cây. Các đặc tính hấp thụ và độ phát quang của mực được ghi lại như được thể hiện trong Ví dụ 1. Hiệu suất lượng tử phát quang do bức xạ của mực nêu trên đây bằng 48% với đỉnh phát xạ tập trung ở 503nm. FWHM của phát xạ được xác định là 37nm.

Để phân tích XRD của mực, QD được tạo kết tủa bởi axetonitril và được làm khô để phân tích. CsPbBr₃ dạng lập phương là pha trội.

Ví dụ 4: Tổng hợp từ vật liệu rắn thu được bằng phương pháp kết tủa với các phương pháp tạo phân tán khác nhau Xesi chì dibromua iodua (CsPbBr₂I) được tổng hợp bằng cách trộn PbBr₂ và CsI từ dung dịch metyl sulfoxit (DMSO). Cụ thể, 1mmol PbBr₂ (0,367g, 98% ABCR) được hòa tan trong 2ml DMSO (>99,7%, Acros). 1mmol CsI (0,259g, 99,9%, Alfa Aesar) được hòa tan trong 1ml DMSO và được bổ sung vào dung dịch PbBr₂. Sau khi bổ sung 20ml toluene (99,7%, Fluka) ngay lập tức có tạo kết tủa từ dung dịch là chất rắn đỏ tươi. Lọc chất rắn, rửa 4 lần với EtOH tuyệt đối và làm khô trong chân không trong 5 giờ để thu được 0,58g orthorombic tinh khiết CsPbBr₂I (92,6% hiệu suất) . Vật liệu này không thể hiện phát quang bất kỳ.

Đặt 0,02g muối thu được vào trong bình thủy tinh 30ml chứa 9,78g tetradecan (99%, Aldrich), 0,2g oleylamin (70%, Aldrich), 10g hạt Yttrium ổn định Zircon với kích cỡ bằng 50 micron và thanh nam châm 3cm. Hỗn hợp được trộn ở 1000 vòng/phút, 120°C trong 4 giờ. Sau khi làm mát xuống đến nhiệt độ trong phòng lọc mực qua bộ lọc PTFE 0,45um và quan sát được có phát quang màu vàng. Các đặc tính hấp thụ và độ phát quang của mực được ghi lại như được thể hiện trong Ví dụ 1. Phát quang do bức xạ được đặc trưng bởi đỉnh phát xạ tập trung ở 552nm, với FWHM đỉnh phát xạ bằng 30nm.

Tất cả các thực nghiệm khác nữa được tiến hành sau đây bằng cách nghiền bi sử dụng các thông số quy trình tương tự (tỷ lệ LC/QD : chất hoạt động bề mặt = 1:10, kích cỡ hạt được nghiền = 50 micron, nghiền thời gian = 30 phút, nồng độ LC/QD trong mực = 0,2%, lọc bởi bộ lọc xy lanh PTFE 0,45um để đặc trưng hóa quang, đặc trưng hóa quang là đồng dạng như trong Ví dụ 1):

Ví dụ số	Vật liệu rắn	Chất hoạt động bề mặt	dung môi	Phát xạ đỉnh / FWHM / QY
5	CsPbBr ₃ (a1)	Span65	toluen	Xanh lá cây, 506nm /24nm /42%
6	CsPbBr ₃ (a2)	Oleylamin	toluen	Xanh lá cây, NA/NA/NA
7	CsPbBr ₃ (a2)	Poly(maleicanhydrit-alt-1-octadexen)	toluen	Xanh lá cây, NA/NA/NA
8	CsPbBr ₃ (a2)	TOPO	toluen	Xanh lá cây, NA/NA/NA
9	CsPbBr ₃ (a2)	Span65	Butyl axetat	Xanh lá cây, NA/NA/NA

Ví dụ 10: Tổng hợp từ vật liệu rắn thu được nhờ phương pháp nghiền khô

Xesi chì tribromua (CsPbBr₃) được tổng hợp bằng cách nghiền PbBr₂ và CsBr. Cụ thể, 2mmol PbBr₂ (0,731g, 98% ABCR) và 2mmol CsBr (0,426g, 99,9% ABCR) được nghiền với hạt Yttrium ổn định Ziricon (2mm đường kính) trong 2 giờ để thu được 1,08g orthorhombic tinh khiết CsPbBr₃ (93,3% hiệu suất). Vật liệu này không thể hiện phát quang bất kỳ. Phân tích SEM thể hiện rằng, cỡ hạt trung bình nằm trong khoảng từ 0,5 đến 6 micron.

Bổ sung bột màu cam CsPbBr₃ vào Oleylamin (70%, Aldrich) (CsPbBr₃:Oleylamin = 5:1) và Toluen (>99,7 %, Fluka). Nồng độ cuối của CsPbBr₃ bằng 1%. Hỗn hợp khi đó được tạo phân tán bằng cách nghiền bi nhờ sử dụng hạt Yttrium ổn định Ziricon với kích cỡ bằng 50 micron ở điều kiện môi trường trong khoảng thời gian 1 giờ tạo ra mực với độ phát quang xanh lá cây. Các đặc tính hấp thụ và độ phát quang của mực được ghi lại như được thể hiện trong Ví dụ 1.

Hiệu suất lượng tử phát quang do bức xạ của mực nêu trên đây bằng 85% với đỉnh phát xạ tập trung ở 502nm. FWHM của phát xạ được xác định là 19nm.

Mực phát sáng xanh lá cây khi đó được trộn với dung dịch 10% copolyme olefin mạch vòng (COC, TOPAS Advanced Polyme) trong toluen, được phủ trên nền thủy tinh và được làm khô ở 60°C for 15 phút. Sau khi không kết quăng các đặc tính quang of màng được đo với máy đo huỳnh quang được trang bị với cầu (Quantaaurus Absolute PL quantum yield measuring system C1134711, Hamamatsu). Hiệu suất lượng tử phát quang do bức xạ của màng bằng 80% với đỉnh phát xạ tập trung ở 502nm. FWHM được xác định là 19nm.

Ví dụ 11: Điều chỉnh sau tổng hợp của bước sóng phát xạ

Vật liệu rắn CsPbBr₃ từ ví dụ 10 được bổ sung vào Oleylamin (70%, Aldrich) (CsPbBr₃:Oleylamin = 2:1) và n-Heptan (99%, Aldrich). Nồng độ cuối của CsPbBr₃ bằng 1%. Hỗn hợp khi đó được tạo phân tán bằng cách nghiền bi nhờ sử dụng hạt Yttrium ổn định Ziricon với kích cỡ bằng 50 micron ở điều kiện môi trường trong khoảng thời gian 1 giờ tạo ra mực với độ phát quang xanh lá cây. Các đặc tính hấp thụ và độ phát quang của mực được ghi lại như được thể hiện trong Ví dụ 1. Hiệu suất lượng tử phát quang do bức xạ của mực nêu trên đây bằng 89% với đỉnh phát xạ tập trung ở 501nm. FWHM của phát xạ được xác định là bằng 20nm.

Xesi chì triiodua (CsPbI₃) được tổng hợp bằng cách nghiền PbI₂ và CsI. Cụ thể, 2mmol PbI₂ (0,922g, 99%, Aldrich) và 2mmolCsI (0,519g, 99%, ABCR) được nghiền với hạt Yttrium ổn định Ziricon (2mm đường kính) trong 2 giờ để thu được 1,387g orthorhombic tinh khiết CsPbI₃ (96,2% hiệu suất). Vật liệu này không thể hiện phát quang bất kỳ.

Bột màu vàng CsPbI₃ được bổ sung vào Oleylamin (70%, Aldrich) (CsPbBr₃:Oleylamin = 2:1) và n-Heptan (99%, Aldrich). Nồng độ cuối của CsPbI₃ bằng 1%. Hỗn hợp khi đó được tạo phân tán bằng cách nghiền bi nhờ sử dụng hạt Yttrium ổn định Ziricon với kích cỡ bằng 50 micron ở điều kiện môi trường trong khoảng thời gian 3h tạo ra mực với độ phát quang đỏ. Các đặc tính hấp thụ và độ phát quang của mực được ghi lại như được thể hiện trong Ví dụ 1, tuy nhiên dung dịch cresyl màu tím (Aldrich) trong MeOH được sử dụng làm hiệu suất lượng tử phát quang do bức xạ tiêu chuẩn. Hiệu suất lượng tử phát quang do bức xạ của mực nêu trên đây was 61% với đỉnh phát xạ tập trung ở 674nm. FWHM của phát xạ được xác định là 48nm.

1ml của mực phát sáng xanh lá cây CsPbBr₃ khi đó được trộn với 150μl mực phát sáng đỏ CsPbI₃. Hỗn hợp thay đổi ngay lập tức bước sóng phát xạ, được phát hiện ra là được tập trung ở 529nm với hiệu suất lượng tử phát quang do bức xạ bằng 58% và FWHM bằng 21nm. Không có dấu vết của phát quang do bức xạ đến từ mực CsPbBr₃ gốc (501nm) và mực CsPbBr₃ (676nm) được phát hiện ra.

Ở thử nghiệm khác nữa, 0,5ml của mực phát sáng xanh lá cây CsPbBr₃ khi đó được trộn với 1ml mực phát sáng đỏ CsPbI₃. Hỗn hợp thay đổi ngay lập tức bước sóng phát xạ, được phát hiện ra là được tập trung ở 640nm với hiệu suất lượng tử phát quang do bức xạ bằng 86% và FWHM bằng 37nm. Lại lần nữa, không có dấu vết của phát quang do bức xạ đến từ gốc CsPbBr₃ mực (501nm) và CsPbBr₃ mực (676nm) được phát hiện ra.

Ví dụ 12: Hệ thống không có dung môi

0,5g mực phát sáng xanh lá cây từ ví dụ 10 được trộn với 1g Chất bám dính UV681 có khả năng hóa rắn bằng UV liên kết vĩnh cửu (Permabond Engineering Adhesives). Dung môi có mặt trong mực phát sáng xanh lá cây được loại bằng cách gia nhiệt hỗn hợp trong 90 phút ở 80°C. Vật liệu còn lại khi đó được phủ giữa hai bản kính thủy tinh và UV được xử lý trong 30 giây (UVACUBE 100, Honle UV Công nghệ) dẫn đến tạo thành màng polyme rắn. Các đặc tính quang của màng tạo thành được đo như trong ví dụ 10. Hiệu suất lượng tử phát quang do bức xạ của màng bằng 77% với đỉnh phát xạ tập trung ở 502nm. FWHM được xác định là 19nm.

Ví dụ 13: Chế phẩm và chế phẩm polyme rắn với copolyme khối styren

0,5g mực phát xạ màu xanh lá cây (CsPbBr₃ mực) từ ví dụ 11 được trộn với 5g polystyren-khối-polyisopren-khối-polystyren 10% theo trọng lượng (Aldrich, styren 14% theo trọng lượng) trong toluen. Sau đó phủ vật liệu trên bản kính thủy tinh và xử lý ở 60°C dẫn đến tạo thành màng polyme rắn. Các đặc tính quang của màng tạo thành được đo như trong ví dụ 10. Hiệu suất lượng tử phát quang do bức xạ của màng bằng 84% với đỉnh phát xạ tập trung ở 501nm. FWHM được xác định là bằng 20nm.

0,5g mực phát sáng xanh lá cây (CsPbBr₃ mực) từ ví dụ 11 được trộn với 5g Polystyren-khối-poly(etylen-ran-butylen)-khối-polystyren (Aldrich) trong n-heptan 10% theo trọng lượng. Sau đó phủ vật liệu trên bản kính thủy tinh và xử lý ở 60°C dẫn

đến tạo thành màng polyme rắn. Các đặc tính quang của màng tạo thành được đo như trong ví dụ 10. Hiệu suất lượng tử phát quang do bức xạ của màng bằng 83% với đỉnh phát xạ tập trung ở 501nm. FWHM được xác định là bằng 20nm.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp sản xuất hợp chất ở dạng tinh thể phát quang, hợp chất ở dạng tinh thể phát quang này:

có cỡ hạt trung bình nằm trong khoảng từ 2 đến 50nm,

có phân bố cỡ hạt hẹp, như được chỉ ra bởi giá trị FWHM < 50nm của các đỉnh đối với phát xạ nhìn thấy được,

gần như đẳng cự, như được chỉ ra bởi tỷ lệ các cạnh (hướng dài nhất: hướng ngắn nhất) của tất cả 3 kích cỡ trục giao là từ 1 đến 2,

được chọn từ các hợp chất có công thức (I)



trong đó:

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

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

X là một hoặc nhiều halogenua được chọn từ nhóm bao gồm Cl, Br, và I,

a nằm trong khoảng từ 1 đến 4

b nằm trong khoảng từ 1 đến 2

c nằm trong khoảng từ 3 đến 9;

phương pháp này bao gồm các bước:

(a) tạo ra vật liệu rắn, vật liệu rắn này (i) có chế phẩm hợp thức của a mol M^1 , b mol M^2 và c mol X và (ii) có cỡ hạt trung bình ít nhất là 15nm và phân bố cỡ hạt đa phân tán, thường là nằm trong khoảng từ 15 đến 100 μ m;

(b) tạo phân tán cho vật liệu này với sự có mặt của chất lỏng,

trong đó chất lỏng này được chọn từ (i) chất hoạt động bề mặt lỏng, (ii) dạng kết hợp của chất hoạt động bề mặt và dung môi, (iii) dạng kết hợp của chất hoạt động bề mặt, dung môi và tiền polyme hoặc polyme và (iv) dạng kết hợp của chất hoạt động bề mặt và tiền polyme lỏng; và

trong đó việc phân tán này được thực hiện bằng cách nghiền bi được khuấy trộn.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó việc tạo phân tán của bước (b)

được thực hiện bằng cách nghiền bi được khuấy trộn với kích cỡ bi nằm trong khoảng từ 10 đến 1000 μ m; và/hoặc

được thực hiện bằng công suất đầu vào đặc hiệu trên trọng lượng dung dịch huyền phù ít nhất là 100 W/kg; và/hoặc

được thực hiện ở nhiệt độ thấp hơn 120°C.

3. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên,

trong đó hợp chất tinh thể phát quang này được chọn từ nhóm bao gồm $\text{Cs}_1\text{Pb}_1\text{X}_3$; và/hoặc

trong đó các dung môi được chọn từ nhóm bao gồm hydrocacbon béo (bao gồm hydrocacbon mạch thẳng, mạch nhánh và mạch vòng), hydrocacbon thơm, ete (bao gồm glycol-ete), este, rượu, keton; và/hoặc

trong đó chất hoạt động bề mặt này được chọn từ nhóm bao gồm chất hoạt động bề mặt không ion, anion, cation và ion lưỡng tính; và/hoặc

trong đó tiền polyme này được chọn từ nhóm bao gồm acrylat, cacbonat, sulfon, epoxy, vinyl, uretan, imit, este, furan, melamin, styren, và silicon, cụ thể là acrylat, uretan, styren, và silicon.

4. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong các điểm nêu trên, trong đó ở bước (a) vật liệu rắn này

thu được bằng quy trình tổng hợp khô, bao gồm phản ứng pha khí và nghiền khô; hoặc

bởi quy trình tổng hợp ướt; hoặc

được tạo thành tại chỗ bằng phản ứng hợp thức của hai hoặc nhiều tiền chất mà tuân theo với chế phẩm hợp thức thực chất có công thức (I).

5. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó:

tỷ lệ trọng lượng của vật liệu rắn: vật liệu lỏng (dung môi + chất hoạt động bề mặt) nằm trong khoảng từ 0,0001 đến 0,5; và/hoặc

tỷ lệ trọng lượng của chất hoạt động bề mặt: vật liệu rắn nằm trong khoảng từ 100 đến 0,1.

6. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong các điểm đã nêu còn bao gồm bước xử lý sau được chọn từ các bước (b-2) và (b-5), trong đó:

bước (b-2) bao gồm việc thay thế một hoặc nhiều nguyên tử halogen X của các tinh thể phát quang tổng hợp với các nguyên tử halogen khác bằng cách trao đổi anion; và/hoặc

bước (b-5) bao gồm việc kết hợp hai hoặc nhiều loại tinh thể phát quang có công thức (I).

7. Chế phẩm ở dạng dung dịch huyền phù chứa

(i) tinh thể phát quang có cỡ hạt nằm trong khoảng từ 2 đến 50nm có công thức (I) là như được xác định theo điểm 1; và

(ii) chất hoạt động bề mặt được chọn từ nhóm bao gồm chất hoạt động bề mặt không ion, anion, cation và ion lưỡng tính; nhưng loại trừ oleyl amin, axit oleic và trioctylphosphin; và

(iii) dung môi tùy ý, dung môi này tốt hơn là được chọn từ nhóm bao gồm hydrocacbon béo, este, rượu, keton;

(iv) polyme hoặc tiền polyme tùy ý, polyme hoặc tiền polyme này tốt hơn là được chọn từ nhóm bao gồm acrylat, epoxy, uretan, styren, silicon và copolyme olefin mạch vòng; và

trong đó tỷ lệ trọng lượng của chất hoạt động bề mặt (ii): tinh thể phát quang nằm trong khoảng từ 50 đến 0,2.

8. Chế phẩm theo điểm 7,

trong đó chất hoạt động bề mặt được chọn từ nhóm bao gồm chất hoạt động bề mặt anion, cation, không ion và ion lưỡng tính, và

trong đó chất hoạt động bề mặt chứa nhóm đầu cùng không mang cực được chọn từ nhóm bao gồm mạch alkyl hoặc alkyl- ete có từ 4 đến 30 nguyên tử cacbon.

9. Chế phẩm theo điểm bất kỳ trong các điểm từ 7 đến 8,

mà không có dung môi (iii) và/hoặc

trong đó tỷ lệ trọng lượng của tinh thể phát quang (i): vật liệu lỏng (tiền polyme (iv)+ chất hoạt động bề mặt (ii)) nằm trong khoảng từ 0,0001 đến 0,5.

10. Chế phẩm theo điểm bất kỳ trong các điểm từ 7 đến 9

trong đó chất hoạt động bề mặt (ii) là chất hoạt động bề mặt lỏng và mà không có dung môi (iii) và tiền polyme (iv), và

trong đó tỷ lệ trọng lượng của chất hoạt động bề mặt (ii): tinh thể phát quang (i) nằm trong khoảng từ 100 đến 1.

11. Chế phẩm polyme rắn chứa:

(i) tinh thể phát quang như được xác định theo điểm 1, và

(ii) chất hoạt động bề mặt được chọn từ nhóm bao gồm chất hoạt động bề mặt không ion, anion, cation và ion lưỡng tính; nhưng loại trừ oleyl amin, axit oleic và trioctylphosphin;

(iii) polyme được hóa rắn/được xử lý, polyme này tốt hơn là được chọn từ nhóm bao gồm polyme acrylat, polyme epoxy, polyme uretan, polyme styren, polyme silicon và copolyme olefin mạch vòng, và trong đó tỷ lệ trọng lượng của chất hoạt động bề mặt: tinh thể phát quang nằm trong khoảng từ 50 đến 0,2.

12. Chế phẩm polyme rắn theo điểm 11, trong đó polyme được hóa rắn/được xử lý được chọn từ nhóm bao gồm copolyme olefin mạch vòng.

13. Chế phẩm polyme rắn theo điểm 12, trong đó tỷ lệ trọng lượng của tinh thể phát quang: nền (polyme + chất hoạt động bề mặt) nằm trong khoảng từ 0,0001 đến 0,1.

14. Sản phẩm trung gian chứa nền dạng tấm được phủ với một hoặc nhiều lớp, trong đó ít nhất một trong các lớp này là lớp chức năng, trong đó lớp chức năng này chứa chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 11 đến 13.

15. Sản phẩm trung gian theo điểm 14, trong đó lớp chức năng này chuyển đổi ánh sáng xanh da trời thành ánh sáng trắng.

16. Thiết bị, được chọn từ nhóm bao gồm thiết bị điện tử và thiết bị quang, trong đó thiết bị này gồm có nền và lớp chức năng; và trong đó lớp chức năng này chứa tinh thể phát quang có công thức (I) là như được xác định theo điểm bất kỳ 1 hoặc 3 và chất hoạt động bề mặt là như được xác định theo điểm bất kỳ trong số các điểm 1, 5 hoặc 13.

17. Thiết bị theo điểm 16, được chọn từ nhóm bao gồm màn hình hiển thị, thiết bị di động, thiết bị phát sáng, và tế bào quang điện, trong đó cụ thể thiết bị là màn hình LCD hoặc LED chấm lượng tử (QLED).

18. Vật dụng gồm có nền và lớp phủ, cụ thể là các lớp phủ trang trí, lớp phủ này chứa tinh thể phát quang có công thức (I) là như được xác định theo điểm 1 hoặc 3 và chất hoạt động bề mặt là như được xác định theo điểm 1 hoặc 3.

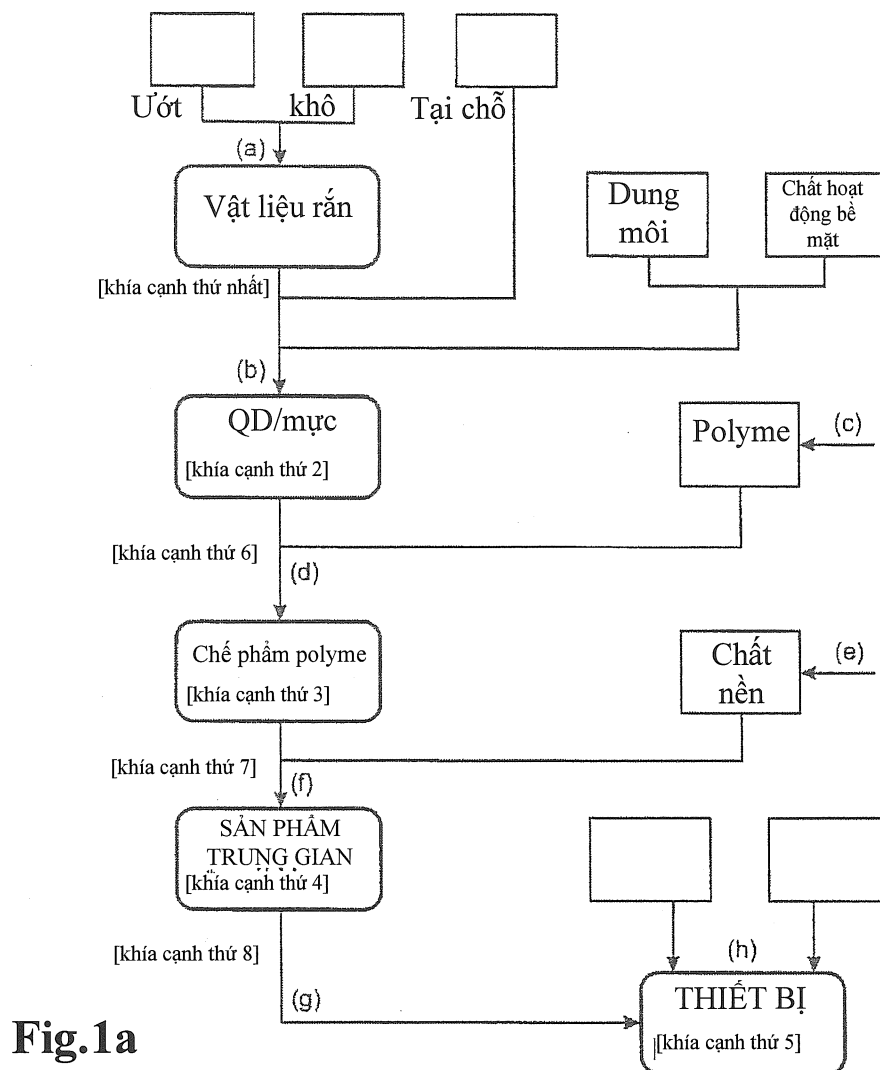


Fig.1a

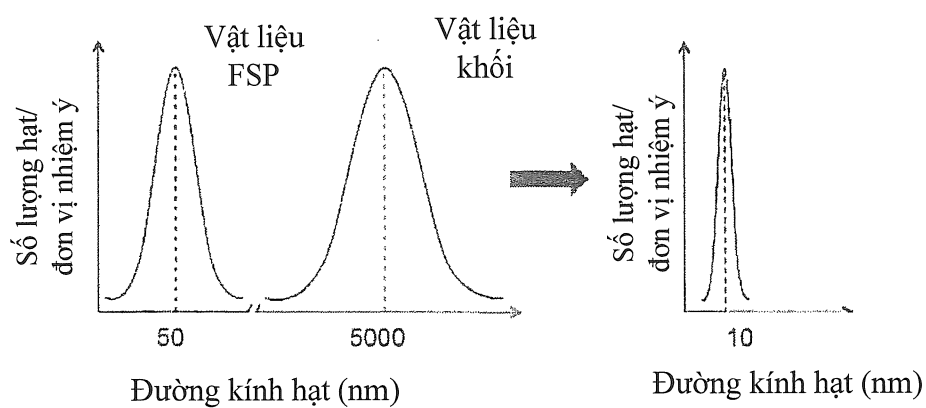
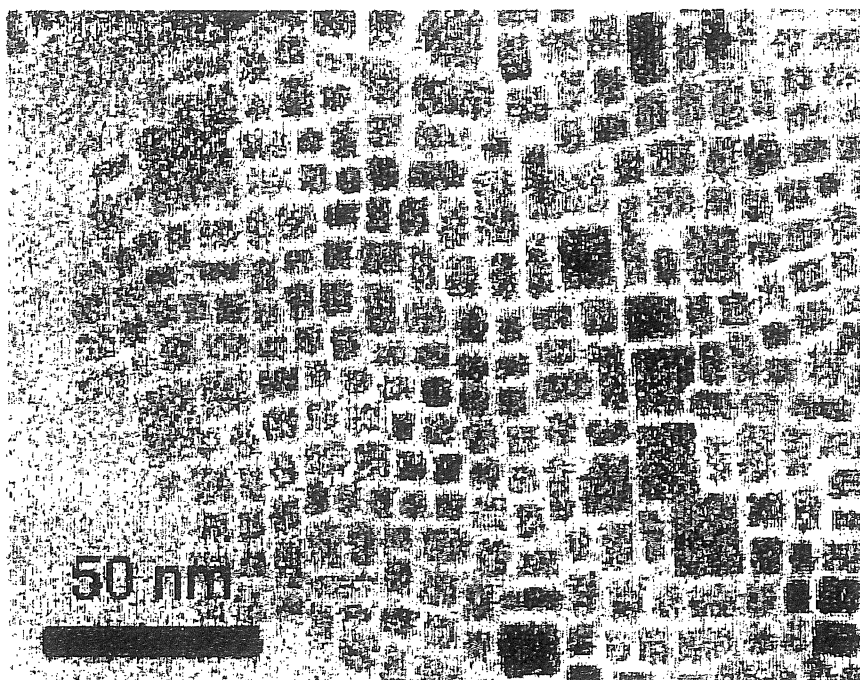
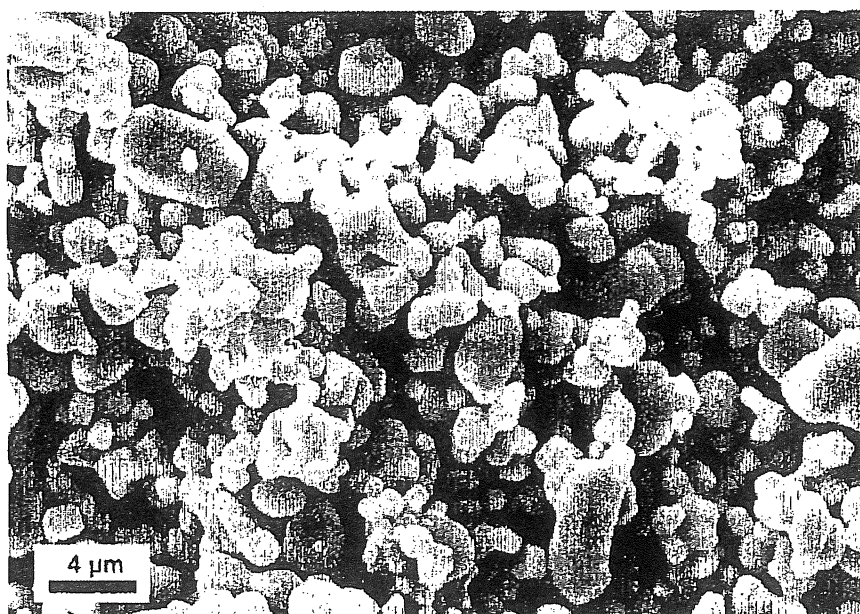


Fig.1b

**Fig.2****Fig.3**