



- (12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ
(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN) (11) CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ
- (51)^{2020.01} C09K 11/61; H01L 33/50; F21V 9/30; (13) B
C09K 11/02; C09K 11/67



1-0049100

-
- (21) 1-2021-07462 (22) 20/04/2020
(86) PCT/US2020/028946 20/04/2020 (87) WO2020/236374 26/11/2020
(30) 16/419,206 22/05/2019 US
(45) 25/07/2025 448 (43) 27/06/2022 411A
(73) GENERAL ELECTRIC COMPANY (US)
1 River Road, Schenectady, New York 12345 (US)
(72) BUTTS, Matthew David (US); MURPHY, James Edward (US); DOHERTY, Mark
Daniel (US).
(74) Công ty TNHH Ban Ca (BANCA)
-

- (54) QUY TRÌNH ĐIỀU CHẾ CHẤT LÂN QUANG PHA TẠP MN4+ ỔN ĐỊNH Ở
DẠNG RẮN, CHẾ PHẨM CHẤT LÂN QUANG VÀ THIẾT BỊ HIỆN THỊ CHỨA
CHẾ PHẨM NÀY

(21) 1-2021-07462

(57) Sáng chế đề cập đến các quy trình điều chế chất lân quang pha tạp Mn^{4+} ổn định ở dạng rắn và bao gồm kết hợp a) dung dịch chứa ít nhất một chất được chọn từ nhóm bao gồm: K_2HPO_4 , nhôm phosphat, axit oxalic, axit phosphoric, chất hoạt động bề mặt, chất tạo chelat, hoặc sự kết hợp của chúng, với b) chất lân quang pha tạp Mn^{4+} có công thức I ở dạng rắn, trong đó công thức I có thể là: $A_x[MF_y]:Mn^{4+}$ và tách chất lân quang pha tạp Mn^{4+} ổn định ở dạng rắn; trong đó A có thể là Li, Na, K, Rb, Cs hoặc sự kết hợp của chúng, M có thể là Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Al, Ga, In, Sc, Y, La, Nb, Ta, Bi, Gd hoặc sự kết hợp của chúng; x là giá trị tuyệt đối của điện tích của ion $[MF_y]$ và y là 5, 6 hoặc 7. Sáng chế còn đề cập đến chế phẩm, thiết bị hiển thị, thiết bị chiếu sáng bao gồm chất lân quang này. Ngoài ra, sáng chế đề cập đến chế phẩm chất lân quang, thiết bị hiển thị và linh kiện điốt phát quang chứa chế phẩm chất lân quang.

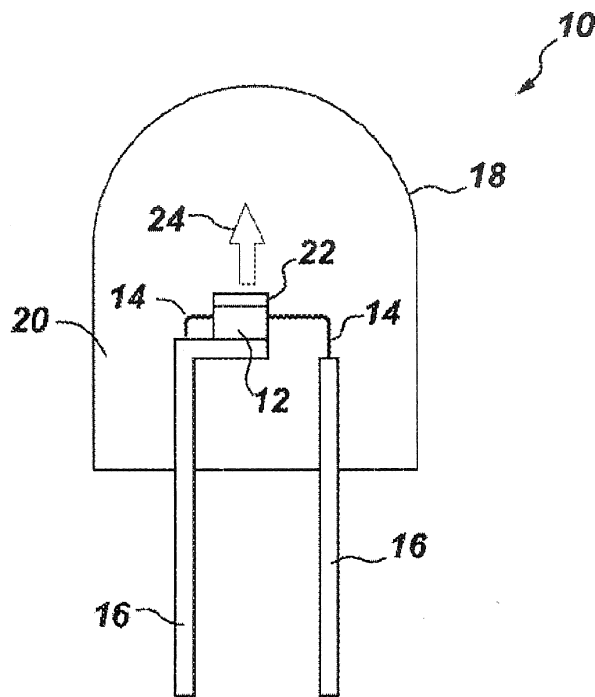


FIG. 1

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình điều chế chất lân quang pha tạp Mn^{4+} ở dạng rắn và chế phẩm bao gồm chất lân quang pha tạp này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các chất lân quang phát xạ màu đỏ dựa trên vật liệu florua phức hợp được kích hoạt bởi Mn^{4+} , chẳng hạn như các chất được mô tả trong Bằng sáng chế Hoa Kỳ số US 7,358,542, US 7,497,973 và US 7,647,649, có thể được sử dụng kết hợp với chất lân quang phát xạ màu vàng/xanh lục như YAG: Ce để thu được ánh sáng trắng ấm (nhiệt độ màu (Correlated color temperature - CCT) <5000 K trên quỹ tích vật đen, chỉ số hoàn màu (Color Rendering Index - CRI) >80) từ điốt phát ánh sáng xanh lam (LED), tương đương với ánh sáng được tạo ra bởi đèn huỳnh quang, đèn sợi đốt và đèn halogen hiện nay. Các vật liệu này hấp thụ mạnh ánh sáng xanh lam và phát xạ hiệu quả trong dải bước sóng từ 610nm đến 658nm với ít phát xạ màu đỏ đậm/cận hồng ngoại. Do đó, hiệu quả phát sáng được tối đa hóa so với chất lân quang màu đỏ có sự phát xạ đáng kể ở dải màu đỏ đậm hơn, là dải mà độ nhạy của mắt kém. Hiệu suất lượng tử có thể vượt quá 85% trong điều kiện kích thích màu xanh lam (bước sóng từ 440 đến 460nm). Ngoài ra, việc sử dụng chất lân quang màu đỏ cho màn hình có thể thu được gam màu và hiệu quả cao.

Các quy trình điều chế chất lân quang florua phức hợp pha tạp Mn^{4+} với độ ổn định màu được cải thiện được mô tả trong Bằng sáng chế Hoa Kỳ số US 8,906,724 và các bằng sáng chế và đơn đăng ký sáng chế khác được chuyển nhượng cho General Electric Company. Tuy nhiên, vẫn cần có các cải tiến hơn nữa về độ ổn định và khả năng phân tán của chất lân quang florua phức hợp, đồng thời duy trì hiệu suất tuyệt vời trong các ứng dụng chiếu sáng và hiển thị.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Tóm lại, theo một khía cạnh, sáng chế đề cập đến quy trình điều chế chất lân quang pha tạp Mn^{+4} ổn định ở dạng rắn. Quy trình như vậy có thể bao gồm việc kết hợp a) dung dịch chứa ít nhất một chất được chọn từ nhóm bao gồm: K_2HPO_4 , nhôm phosphat, axit oxalic, axit phosphoric, chất hoạt động bề mặt, chất tạo chelat, hoặc sự kết hợp của chúng, với b) chất lân quang pha tạp Mn^{+4} có công thức I ở thể rắn, trong đó công thức I có thể là: $A_x [MF_y]: Mn^{+4}$. Quy trình này có thể bao gồm việc tách chất lân quang pha tạp Mn^{+4} ổn định ở dạng rắn. Trong công thức I, A có thể là Li, Na, K, Rb, Cs hoặc sự kết hợp của chúng. Trong công thức I, M có thể là Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Al, Ga, In, Sc, Y, La, Nb, Ta, Bi, Gd hoặc sự kết hợp của chúng. Trong công thức I, x là giá trị tuyệt đối của điện tích của ion $[MF_y]$ và y là 5, 6 hoặc 7.

Khía cạnh khác của sáng chế đề cập đến chế phẩm bao gồm a) ít nhất một chất được chọn từ nhóm bao gồm: K_2HPO_4 , nhôm phosphat, axit oxalic, axit phosphoric, hoặc sự kết hợp của chúng, và b) chất lân quang pha tạp Mn^{+4} có công thức I, trong đó công thức I là: $A_x [MF_y]: Mn^{+4}$. Trong công thức I, A có thể là Li, Na, K, Rb, Cs hoặc sự kết hợp của chúng. Trong công thức I, M có thể là Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Al, Ga, In, Sc, Y, La, Nb, Ta, Bi, Gd hoặc sự kết hợp của chúng. Trong công thức I, x là giá trị tuyệt đối của điện tích của ion $[MF_y]$ và y là 5, 6 hoặc 7.

Khía cạnh khác nữa của sáng chế đề cập đến chế phẩm chất lân quang bao gồm các hạt chất lân quang và trên bề mặt của chúng, ít nhất một chế phẩm bề mặt được chọn từ nhóm bao gồm: 1) chế phẩm bao gồm gốc chứa phospho và gốc chứa cacbon; 2) chế phẩm bao gồm gốc chứa phospho và florua kim loại; 3) chế phẩm bao gồm gốc chứa phospho và gốc chứa cacbon và florua kim loại; và 4) chế phẩm bao gồm gốc chứa phospho không chứa hợp chất alkyl phosphat, trong đó các hạt chất lân quang chứa chất lân quang pha tạp Mn^{+4} có công thức I;



trong đó A là Li, Na, K, Rb, Cs, hoặc sự kết hợp của chúng;

M là Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Al, Ga, In, Sc, Y, La, Nb, Ta, Bi, Gd, hoặc sự kết hợp của chúng;

x là giá trị tuyệt đối của điện tích của ion $[MF_y]$; y là 5, 6 hoặc 7.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Các đặc điểm, khía cạnh và ưu điểm sau đây và các đặc điểm, khía cạnh và ưu điểm khác của sáng chế sẽ được hiểu rõ hơn khi đọc phần mô tả chi tiết sau đây có tham chiếu đến các hình vẽ kèm theo, trong đó các ký tự giống nhau thể hiện các bộ phận giống nhau trong các hình vẽ, trong đó:

Fig. 1 là sơ đồ mặt cắt ngang của linh kiện LED theo một phương án của sáng chế;

Fig. 2 là sơ đồ mặt cắt ngang của linh kiện LED theo một phương án khác của sáng chế;

Fig. 3 là sơ đồ mặt cắt ngang của linh kiện LED theo một phương án khác của sáng chế;

Fig. 4 là hình chiếu phối cảnh mặt cắt ngang của linh kiện LED theo một phương án của sáng chế;

Fig. 5 là hình chiếu phối cảnh của đèn LED nền thuộc loại linh kiện gắn trên bề mặt (surface-mounted device - SMD).

Fig. 6 minh họa bộ phận hoặc mô-đun đèn nền.

Fig. 7 minh họa bộ phận hoặc mô-đun đèn nền.

Mô tả chi tiết sáng chế

Theo một khía cạnh, sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất chất lân quang pha tạp Mn^{4+} ổn định ở thể rắn. Quy trình như vậy có thể bao gồm kết hợp a) dung dịch bao gồm ít nhất một chất được chọn từ nhóm bao gồm: K_2HPO_4 , nhôm phosphat, axit oxalic, axit phosphoric, chất hoạt động bề mặt, chất tạo chelat hoặc sự kết hợp của chúng, với b) chất lân quang pha tạp Mn^{4+} có công thức I ở dạng rắn. Theo một phương án, lượng của chất được đề cập ở trên là từ 0,01 đến 20% theo khối lượng so với lượng của chất lân quang pha tạp Mn^{4+} theo công thức I, chẳng hạn như là từ 1% đến 15% và từ 2% đến 10%.

Theo một khía cạnh khác, sáng chế đề cập đến chế phẩm bao gồm a) ít nhất một chất được chọn từ nhóm bao gồm: K_2HPO_4 , nhôm phosphat, axit oxalic, axit phosphoric, chất hoạt động bề mặt, chất tạo chelat hoặc sự kết hợp của chúng, với b) chất lân quang pha tạp Mn^{4+} có công thức I.

Chất lân quang pha tạp Mn^{4+} có công thức I là vật liệu florua phức hợp, hoặc hợp chất phối trí, chứa ít nhất một trung tâm phối trí được bao quanh bởi các ion florua đóng vai trò như phối tử và được bù điện tích bởi các ion ngược dấu khi cần thiết. Ví dụ, trong $K_2SiF_6:Mn^{4+}$, trung tâm phối trí là Si và ion ngược dấu là K. Các florua phức hợp đôi lúc được viết dưới dạng kết hợp của các florua nhị phân, đơn giản nhưng cách thể hiện như vậy không chỉ ra số lượng phối trí cho các phối tử xung quanh trung tâm phối trí. Dấu ngoặc vuông (đôi khi được bỏ qua để đơn giản) chỉ ra rằng ion phức hợp mà chúng bao gồm là dạng hóa học mới, khác với ion florua đơn giản. Ion hoạt hóa (Mn^{4+}) cũng đóng vai trò trung tâm phối trí, thay thế một phần các trung tâm của mạng tinh thể chủ, ví dụ, Si. Mạng tinh thể chủ (bao gồm cả các ion ngược dấu) còn có thể sửa đổi các đặc tính kích thích và phát xạ của ion hoạt hóa.

Theo các phương án cụ thể, trung tâm phối trí của chất lân quang, có nghĩa là M trong công thức I, là Si, Ge, Sn, Ti, Zr, hoặc sự kết hợp của chúng. Cụ thể hơn, trung tâm phối trí có thể là Si, Ge, Ti, hoặc sự kết hợp của chúng. Ion ngược dấu, hoặc A trong công thức I, có thể là Na, K, Rb, Cs hoặc sự kết hợp của chúng, cụ thể hơn là K. Ví dụ về các chất lân quang có công thức I bao gồm $K_2[SiF_6]:Mn^{4+}$, $K_2[TiF_6]:Mn^{4+}$, $K_2[SnF_6]:Mn^{4+}$, $Cs_2[TiF_6]:Mn^{4+}$, $Rb_2[TiF_6]:Mn^{4+}$, $Cs_2[SiF_6]:Mn^{4+}$, $Rb_2[SiF_6]:Mn^{4+}$, $Na_2[TiF_6]:Mn^{4+}$, $Na_2[ZrF_6]:Mn^{4+}$, $K_3[ZrF_7]:Mn^{4+}$, $K_3[BiF_6]:Mn^{4+}$, $K_3[YF_6]:Mn^{4+}$, $K_3[LaF_6]:Mn^{4+}$, $K_3[GdF_6]:Mn^{4+}$, $K_3[NbF_7]:Mn^{4+}$, $K_3[TaF_7]:Mn^{4+}$. Trong các phương án cụ thể, chất lân quang theo công thức I là $K_2SiF_6:Mn^{4+}$.

Lượng mangan trong chất lân quang pha tạp Mn^{4+} theo công thức I có thể là từ khoảng 1,2 mol% theo tổng số mol của Mn và M (như là Si) (khoảng 0,3% theo khối lượng trên tổng khối lượng chất lân quang) đến khoảng 21 mol% (khoảng 5,1% theo khối lượng), cụ thể là khoảng 1,2 mol% (khoảng 0,3% theo khối lượng) đến khoảng 16,5 mol% (khoảng 4% theo khối lượng). Theo các phương án cụ thể, lượng mangan có thể là từ khoảng 2 mol% (khoảng 0,5% theo khối lượng) đến 13,4 mol% (khoảng 3,3% theo khối lượng), hoặc từ khoảng 2 mol% đến 12,2 mol% (khoảng 3% theo khối lượng), hoặc từ khoảng 2 mol% đến 11,2 mol% (khoảng 2,76% theo khối lượng), hoặc từ khoảng 2 mol% đến khoảng 10 mol% (khoảng 2,5% theo khối lượng), hoặc từ khoảng 2 mol% đến 5,5 mol% (khoảng 1,4% theo khối lượng), hoặc từ khoảng 2 mol% đến khoảng 3,0 mol% (khoảng 0,75% theo khối lượng).

Chất lân quang pha tạp Mn^{4+} theo công thức I có thể được ủ để cải thiện độ ổn định như được mô tả trong Bảng sáng chế Hoa Kỳ số 8,906,724 trước khi kết hợp với K_2HPO_4 , nhôm phosphat, axit oxalic, axit phosphoric, chất hoạt động bề mặt, chất tạo chelat hoặc sự kết hợp của chúng. Theo các phương án này, sản phẩm chất lân quang được giữ ở nhiệt độ cao, trong khi tiếp xúc với môi trường có chứa chất oxy hóa chứa flo. Chất oxy hóa chứa flo có thể là F_2 , HF, SF_6 , BrF_5 , NH_4HF_2 , NH_4F , KF, AlF_3 , SbF_5 , ClF_3 , BrF_3 , KrF_2 , XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 , NF_3 , SiF_4 , PbF_2 , ZnF_2 , SnF_2 , CdF_2 , fluoruacacbon C1-C4, hoặc sự kết hợp của chúng. Ví dụ về các fluoruacacbon thích hợp bao gồm CF_4 , C_2F_6 , C_3F_8 , CHF_3 , CF_3CH_2F và CF_2CHF . Theo các phương án cụ thể, chất oxy hóa chứa flo là F_2 . Lượng chất oxy hóa trong môi trường khí có thể thay đổi để thu được chất lân quang bền màu, cụ thể khi có sự thay đổi của thời gian và nhiệt độ. Trong trường hợp chất oxy hóa chứa flo là F_2 , thì môi trường khí có thể bao gồm ít nhất 0,5% F_2 , mặc dù nồng độ thấp hơn có thể có hiệu quả theo một số phương án. Cụ thể, môi trường khí có thể bao gồm ít nhất 5% F_2 và cụ thể hơn là ít nhất 20% F_2 . Ngoài ra, môi trường khí có thể bao gồm nitơ, heli, neon, argon, krypton, xenon, trong sự kết hợp bất kỳ với chất oxy hóa chứa flo. Theo các phương án cụ thể, môi trường khí bao gồm khoảng 20% F_2 và khoảng 80% nitơ.

Nhiệt độ tại đó chất lân quang tiếp xúc với chất oxy hóa chứa flo ở nhiệt độ cao có thể là nhiệt độ trong khoảng từ 200°C đến 700°C, cụ thể là từ 350°C đến 600°C trong khi tiếp xúc, và theo một số phương án từ khoảng 500°C đến 600°C. Chất lân quang được tiếp xúc với chất oxy hóa trong một khoảng thời gian đủ để chuyển thành chất lân quang bền màu. Thời gian và nhiệt độ tương quan với nhau và có thể được điều chỉnh cùng nhau, ví dụ, tăng thời gian trong khi giảm nhiệt độ hoặc tăng nhiệt độ trong khi giảm thời gian. Theo các phương án cụ thể, thời gian ít nhất là một giờ, cụ thể là ít nhất bốn giờ, cụ thể hơn là ít nhất sáu giờ và cụ thể nhất là ít nhất tám giờ. Sau khi giữ ở nhiệt độ cao trong một khoảng thời gian mong muốn, nhiệt độ trong lò có thể được giảm xuống với tốc độ được kiểm soát trong khi vẫn duy trì môi trường oxy hóa trong thời gian làm mát ban đầu. Nhiệt độ có thể được giảm xuống khoảng 200°C với việc làm mát có kiểm soát, sau đó có thể ngừng kiểm soát nếu muốn.

Cách tiếp xúc giữa chất lân quang với chất oxy hóa chứa flo là không quan trọng và có thể được thực hiện theo cách bất kỳ đủ để chuyển chất lân quang thành chất lân quang bền màu có các đặc tính mong muốn. Theo một số phương án, buồng chứa chất

lân quang có thể được định lượng và sau đó được làm kín sao cho quá áp hình thành khi buồng này được gia nhiệt, và trong một số phương án khác, hỗn hợp flo và nitơ được chảy trong suốt quá trình ủ để đảm bảo áp suất đồng đều hơn. Theo một số phương án, liều lượng bổ sung của chất oxy hóa chứa flo có thể được đưa vào sau một khoảng thời gian.

Chất lân quang đã ủ có thể được xử lý bằng dung dịch bão hòa hoặc gần bão hòa của chế phẩm có công thức II trong axit flohydric trong nước



(II)

trong đó

A là Li, Na, K, Rb, Cs, hoặc sự kết hợp của chúng;

M là Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Al, Ga, In, Sc, Hf, Y, La, Nb, Ta, Bi, Gd, hoặc sự kết hợp của chúng;

x là giá trị tuyệt đối của điện tích của ion $[MF_y]$; và

y là 5, 6 hoặc 7.

Dung dịch gần bão hòa chứa khoảng từ 1 đến 5% HF trong nước dư được thêm vào dung dịch bão hòa. Nồng độ HF trong dung dịch dao động từ khoảng 25% (khối lượng/ thể tích) đến khoảng 70% (khối lượng/ thể tích), cụ thể là từ khoảng 40% (khối lượng/ thể tích) đến khoảng 50% (khối lượng/ thể tích). Các dung dịch ít đậm đặc hơn có thể làm giảm hiệu suất của chất lân quang. Lượng dung dịch xử lý được sử dụng dao động trong khoảng từ 2 đến 30ml/g sản phẩm, cụ thể khoảng từ 5 đến 20ml/g sản phẩm, cụ thể khoảng từ 5 đến 15ml/g sản phẩm. Chất lân quang đã ủ và đã qua xử lý có thể được tách chiết bằng cách lọc, rửa bằng các dung môi như axit axetic và axeton để loại bỏ các chất bẩn và vết nước, và được bảo quản trong môi trường nitơ.

Sau khi xử lý, có thể tùy ý cho chất lân quang tiếp xúc với chất oxy hóa chứa flo ở thể khí ở nhiệt độ thứ hai thấp hơn. Nhiệt độ thứ hai có thể giống nhiệt độ thứ nhất hoặc có thể thấp hơn nhiệt độ thứ nhất, dao động đến và bao gồm 225°C, cụ thể lên đến và bao gồm 100°C, và cụ thể hơn, lên đến và bao gồm 90°C. Thời gian tiếp xúc với chất oxy hóa có thể ít nhất là một giờ, cụ thể ít nhất là bốn giờ, cụ thể ít nhất là sáu giờ, và cụ thể nhất là ít nhất tám giờ. Theo một phương án cụ thể, chất lân quang được tiếp xúc với chất oxy hóa trong thời gian ít nhất là tám giờ ở nhiệt độ khoảng 90°C. Chất oxy hóa có thể giống hoặc khác với chất được sử dụng trong bước ủ đầu tiên. Theo các

phương án cụ thể, chất oxi hóa chứa flo là F_2 . Cụ thể hơn là, môi trường khí có thể bao gồm ít nhất 20% F_2 . Chất lân quang có thể được chứa trong bình có bề mặt phi kim loại để giảm sự nhiễm bẩn của chất lân quang với kim loại.

Chất lân quang pha tạp Mn^{4+} có công thức I có thể có cấu trúc lõi-vỏ bao gồm lõi bao gồm chất lân quang của công thức I và lớp vỏ không chứa mangan hoặc lớp phủ composit được bố trí trên lõi. Lớp phủ composit không chứa mangan bao gồm hợp chất có công thức III và florua kim loại



(III)

trong đó A^1 là H, Li, Na, K, Rb, Cs, hoặc sự kết hợp của chúng;

M^1 là Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Al, Ga, In, Sc, Y, La, Nb, Ta, Bi, Gd, hoặc sự kết hợp của chúng;

x là giá trị tuyệt đối của điện tích của ion $[M^1F_y]$; và

y là 5, 6 hoặc 7.

Florua kim loại có thể là một hoặc nhiều chất sau: canxi florua, stronti florua, magie florua, ytri florua, scandi florua và lantan florua. Theo các phương án cụ thể, chất lân quang có công thức I là $K_2[SiF_6]:Mn^{4+}$. Florua kim loại có thể là, theo một phương án là MgF_2 . Chất lân quang pha tạp Mn^{4+} lõi-vỏ có công thức I và phương pháp điều chế chúng được mô tả trong Công bố đơn quốc tế số WO 2018/093832. Như được chỉ ra ở trên, chất lân quang pha tạp Mn^{4+} có công thức I có thể được kết hợp với (hoặc tạo thành một phần của chế phẩm) dung dịch hoặc huyền phù bao gồm một hoặc nhiều chất sau: K_2HPO_4 , nhôm phosphat, axit oxalic, axit phosphoric, chất hoạt động bề mặt, chất tạo chelat hoặc sự kết hợp của chúng. K_2HPO_4 , nhôm phosphat, axit oxalic, axit phosphoric, chất hoạt động bề mặt, chất tạo chelat hoặc sự kết hợp của chúng có thể được đề cập đến trong bản mô tả như là chất. Tỷ lệ khối lượng của chất lân quang so với chất này có thể từ 200:1 đến 1:1 và tốt hơn là từ 50:1 đến 4:1. Ví dụ về chất tạo chelat thích hợp bao gồm, nhưng không giới hạn ở amoni xitrat, kali xitrat, axit iminodiacetic (IDA), và axit etylendiamintetraaxetic (EDTA). Chất hoạt động bề mặt có thể là không ion, anion, hoặc cation, hoặc hỗn hợp của chúng. Ví dụ về chất hoạt động bề mặt thích hợp bao gồm, nhưng không giới hạn ở các amin béo, chất hoạt động bề mặt fluorocarbon, axit stearic và muối stearat, axit oleic và muối oleat. Các chất hoạt động bề mặt không ion thích hợp

bao gồm các este của axit béo polyoxyetylen sorbitan, có bán trên thị trường dưới thương hiệu TWEEN®, các chất hoạt động bề mặt fluoroacarbon như amoni fluoroalkylsulfonamid NOVECTM, có sẵn từ 3M và polyoxyetylen nonylphenol etc. Chất hoạt động bề mặt (hoặc các chất bề mặt khác) có thể là một hoặc nhiều polyoxyetylen octyl phenyl etc, kali oleat, polyoxyetylen-polyoxypropylen đồng trùng hợp khối (chẳng hạn như chất được bán dưới tên Pluronic F-127); polyoxyetylen (20) sorbitan monolaurat (chẳng hạn như loại được bán dưới tên Tween 20), poly(muối natri của axit acrylic), kali sorbat, sorbitan monooleat (chẳng hạn như được bán dưới tên Span 80) và natri hexametaphosphat. Các ví dụ bổ sung về các chất hoạt động bề mặt phù hợp được mô tả trong tài liệu sáng chế Hoa Kỳ số US 2015/0329770, US 7,985,723 và Kikuyama, et al., IEEE Trans Transaction on Semiconductor Manufacturing, tập 3, số 3, tháng 8 năm 1990, trang 99-108. Đặc biệt, chất này có thể bao gồm K_2HPO_4 . Như đã nêu ở trên, chất này cũng có thể bao gồm chất hoạt động bề mặt. Chất này có thể bao gồm cả chất hoạt động bề mặt và K_2HPO_4 .

Dung dịch mà chất hoạt động bề mặt tạo thành một phần có thể bao gồm một hoặc nhiều dung môi sau: 1-octadexen, isonorbonyl acrylat, nước và propylen glycol monometyl ete axetat. Cần lưu ý rằng các dung dịch hữu cơ theo sáng chế có thể bao gồm một lượng nhỏ nước. Ví dụ, có thể có nước trong propylen glycol monometyl ete axetat (dưới 0,05% của Karl Fischer), và cũng có một lượng nhỏ nước trong kali oleat. Nếu chất hoạt động bề mặt là một phần của dung dịch nước, thì dung dịch nước đó cũng có thể bao gồm H_2O_2 . Nếu sử dụng H_2O_2 , giá trị này có thể nằm trong khoảng theo khối lượng của chất lân quang so với H_2O_2 là 200: 1 đến 1: 1 và tốt hơn là từ 50: 1 đến 3: 1.

Linh kiện LED hoặc cụm phát sáng hoặc đèn 10 có thể được sử dụng như một phần của thiết bị hoặc dụng cụ hiển thị hoặc chiếu sáng được trình bày trên Fig. 1. Linh kiện LED 10 bao gồm một nguồn bức xạ bán dẫn, được hiển thị dưới dạng chip LED 12, và dây dẫn 14 được gắn điện vào chip LED. Dây dẫn 14 có thể là dây mỏng được hỗ trợ bởi (các) khung dây dẫn dày hơn 16 hoặc dây dẫn có thể là điện cực tự đỡ và khung dây dẫn có thể bị bỏ qua. Các dây dẫn 14 cung cấp dòng điện cho chip LED 12 và do đó khiến nó phát ra bức xạ.

Đèn có thể bao gồm nguồn ánh sáng UV hoặc xanh lam bán dẫn bất kỳ có khả năng tạo ra ánh sáng trắng khi bức xạ phát ra của nó hướng vào chất lân quang. Theo một phương án, nguồn sáng bán dẫn là đèn LED phát xạ màu xanh lam được pha tạp

nhiều tạp chất khác nhau. Do đó, LED có thể bao gồm một điốt bán dẫn dựa trên lớp bán dẫn III-V, II-VI hoặc IV-IV thích hợp bất kỳ và có bước sóng phát xạ trong khoảng từ 250 đến 550nm. Đặc biệt, LED có thể chứa ít nhất một lớp bán dẫn bao gồm GaN, ZnSe hoặc SiC. Ví dụ: LED có thể bao gồm chất bán dẫn hợp chất nitrua được biểu thị bằng công thức $\text{In}_i\text{Ga}_j\text{Al}_k\text{N}$ (trong đó $0 \leq i$; $0 \leq j$; $0 \leq k$ và $i + j + k = 1$) và có bước sóng phát xạ lớn hơn khoảng 250nm và nhỏ hơn khoảng 550nm. Trong các phương án cụ thể, chip là đèn LED phát xạ gần vùng tử ngoại hoặc màu xanh lam có bước sóng phát xạ cực đại từ khoảng 400 đến 500nm. Các chất bán dẫn LED như vậy đã được biết đến trong lĩnh vực kỹ thuật. Nguồn bức xạ được mô tả ở đây dưới dạng LED để thuận tiện. Tuy nhiên, như được sử dụng ở đây, thuật ngữ này có nghĩa là bao gồm tất cả các nguồn bức xạ bán dẫn bao gồm, ví dụ, điốt laze bán dẫn. Hơn nữa, mặc dù thảo luận thông thường về cấu trúc được lấy làm ví dụ theo sáng chế được thảo luận ở đây hướng tới các nguồn sáng dựa trên LED vô cơ, nhưng cần hiểu rằng chip LED có thể được thay thế bằng nguồn bức xạ khác trừ khi có chỉ định khác và tham chiếu bất kỳ đến chất bán dẫn, chất bán dẫn LED, hoặc chip LED chỉ đơn thuần là đại diện cho nguồn bức xạ thích hợp bất kỳ, bao gồm, nhưng không giới hạn ở điốt phát quang hữu cơ.

Trong linh kiện LED 10, chế phẩm chất lân quang 22 được ghép nối về mặt bức xạ với chip LED 12. Ghép nối về mặt bức xạ có nghĩa là các phần tử được liên kết với nhau để bức xạ từ một phần tử được truyền sang phần tử còn lại. Chế phẩm chất lân quang 22 được lắng trên LED 12 bằng phương pháp thích hợp bất kỳ. Ví dụ, huyền phù của (các) chất lân quang có thể được hình thành và được phủ thành một lớp chất lân quang trên bề mặt LED. Trong phương pháp như vậy, hồ silic trong đó các hạt chất lân quang lơ lửng ngẫu nhiên được đặt xung quanh đèn LED. Phương pháp này chỉ đơn thuần là ví dụ về các vị trí có thể có của chế phẩm chất lân quang 22 và LED 12. Do đó, chế phẩm chất lân quang 22 có thể được phủ phía trên hoặc trực tiếp trên bề mặt phát xạ của chip LED 12 bằng cách phủ và làm khô huyền phù chất lân quang trên chip LED 12. Trong trường hợp huyền phù gốc silicon, huyền phù được đóng rắn ở nhiệt độ thích hợp. Cả vỏ 18 và vỏ bọc 20 phải trong suốt để cho phép ánh sáng trắng 24 truyền qua các phần tử đó.

Theo các phương án khác, chế phẩm chất lân quang 22 được xen kẽ trong vật liệu vỏ bọc 20, thay vì được hình thành trực tiếp trên chip LED 12. Chất lân quang (ở dạng bột) có thể được xen kẽ trong một vùng đơn lẻ của vật liệu vỏ bọc 20 hoặc trong toàn

bộ thể tích của vật liệu vỏ bọc. Ánh sáng xanh lam do chip LED 12 phát ra trộn với ánh sáng do chế phẩm chất lân quang 22 phát ra, và ánh sáng hỗn hợp xuất hiện dưới dạng ánh sáng trắng. Nếu chất lân quang được xen kẽ trong vật liệu vỏ bọc 20, thì bột chất lân quang có thể được thêm vào tiền chất polyme hoặc silicon, được tải xung quanh chip LED 12, và sau đó tiền chất polyme có thể được xử lý để đóng rắn vật liệu polyme hoặc silicon. Các phương pháp xen kẽ chất lân quang đã biết khác cũng có thể được sử dụng, chẳng hạn như tải truyền.

Theo một phương án khác, chế phẩm chất lân quang 22 được phủ lên bề mặt của vỏ 18, thay vì được hình thành trên chip LED 12. Chế phẩm chất lân quang tốt hơn là được phủ trên bề mặt bên trong của vỏ 18, mặc dù chất lân quang có thể được phủ trên bề mặt bên ngoài của vỏ, nếu muốn. Chế phẩm chất lân quang 22 có thể được phủ trên toàn bộ bề mặt của vỏ hoặc chỉ một phần trên của bề mặt của vỏ. Ánh sáng UV/xanh lam do chip LED 12 phát ra trộn với ánh sáng do chế phẩm chất lân quang 22 phát ra, và ánh sáng hỗn hợp xuất hiện dưới dạng ánh sáng trắng. Tất nhiên, chất lân quang có thể được đặt ở hai hoặc cả ba vị trí bất kỳ hoặc ở vị trí thích hợp bất kỳ khác, chẳng hạn như tách biệt với vỏ hoặc được tích hợp vào đèn LED.

Fig. 2 minh họa cấu trúc thứ hai của hệ thống theo sáng chế. Các số tương ứng của từ Fig. 1 đến Fig. 4 (ví dụ: 12 trong Fig. 1 và 112 trong Fig. 2) đề cập đến các cấu trúc tương ứng trong mỗi hình, trừ khi có quy định khác. Cấu trúc của phương án trên Fig. 2 tương tự như của Fig. 1, ngoại trừ chế phẩm chất lân quang 122 được xen kẽ trong vật liệu vỏ bọc 120, thay vì được hình thành trực tiếp trên chip LED 112. Chất lân quang (ở dạng bột) có thể được xen kẽ trong một vùng đơn lẻ của vật liệu vỏ bọc hoặc trong toàn bộ thể tích của vật liệu vỏ bọc. Bức xạ (được biểu thị bằng mũi tên 124) do chip LED 112 phát ra trộn với ánh sáng phát ra bởi chất lân quang 122 và ánh sáng hỗn hợp xuất hiện dưới dạng ánh sáng trắng 124. Nếu chất lân quang được xen kẽ trong vật liệu vỏ bọc 120, thì bột chất lân quang có thể được thêm vào tiền chất polyme và được tải xung quanh chip LED 112. Sau đó, tiền chất polyme hoặc silicon có thể được xử lý để đóng rắn polyme hoặc silicon. Các phương pháp xen kẽ chất lân quang đã biết khác cũng có thể được sử dụng, chẳng hạn như đúc truyền.

Fig. 3 minh họa cấu trúc có thể có thứ ba của hệ thống theo sáng chế. Cấu trúc của phương án được thể hiện trên Fig. 3 tương tự như của Fig. 1, ngoại trừ chế phẩm chất lân quang 222 được phủ lên trên bề mặt của vỏ bọc 218, thay vì được hình thành

trên chip LED 212. Tốt hơn là chế phẩm chất lân quang 222 được phủ trên bề mặt bên trong của vỏ bọc 218, mặc dù chất lân quang có thể được phủ trên bề mặt bên ngoài của vỏ bọc, nếu muốn. Chế phẩm chất lân quang 222 có thể được phủ trên toàn bộ bề mặt của vỏ bọc, hoặc chỉ một phần trên của bề mặt vỏ bọc. Bước xạ 226 do chip LED 212 phát ra trộn với ánh sáng do chế phẩm chất lân quang 222 phát ra, và ánh sáng hỗn hợp xuất hiện dưới dạng ánh sáng trắng 224. Tất nhiên, cấu trúc của các Fig. 1 đến Fig. 3 có thể được kết hợp và chất lân quang có thể được đặt ở hai hoặc cả ba vị trí bất kỳ, hoặc ở vị trí thích hợp bất kỳ khác, chẳng hạn như tách biệt với vỏ bọc hoặc được tích hợp vào đèn LED.

Trong cấu trúc bất kỳ ở trên, đèn 10 cũng có thể bao gồm nhiều hạt tán xạ (không được thể hiện), được nhúng trong vật liệu vỏ bọc. Các hạt tán xạ có thể bao gồm, ví dụ, silic, nhôm, ziricon, titan, oxit kẽm, hoặc sự kết hợp của chúng. Các hạt tán xạ có hiệu quả phân tán ánh sáng định hướng phát từ chip LED, tốt hơn là với lượng hấp thụ không đáng kể.

Như thể hiện trong cấu trúc thứ tư trong Fig. 4, chip LED 412 có thể được gắn trong cốc phản xạ 430. Cốc 430 có thể được làm từ hoặc phủ bằng vật liệu điện môi, chẳng hạn như silic, nhôm, ziricon, titan, hoặc các loại bột điện môi khác được biết đến trong lĩnh vực kỹ thuật, hoặc được phủ bởi một kim loại phản xạ, chẳng hạn như nhôm hoặc bạc. Phần còn lại của cấu trúc theo phương án trên Fig. 4 giống với hình bất kỳ trong số các hình trước và có thể bao gồm hai dây dẫn 416, dây dẫn 432 và vật liệu vỏ bọc 420. Cốc phản xạ 430 được đỡ bởi dây dẫn thứ nhất 416 và dây dẫn 432 được sử dụng để kết nối điện chip LED 412 với dây dẫn thứ hai 416.

Cấu trúc khác là điốt phát quang loại linh kiện gắn trên bề mặt (SMD) 550, ví dụ như được minh họa trong Fig. 5. SMD này là "loại phát sáng bên" và có cửa sổ phát sáng 552 trên phần nhô ra của bộ phận dẫn sáng 554 và đặc biệt hữu ích cho các ứng dụng đèn nền. Một linh kiện SMD có thể bao gồm một chip LED như được xác định ở trên và vật liệu chất lân quang được kích thích bởi ánh sáng phát ra từ chip LED.

Khi được sử dụng với đèn LED phát ánh sáng bước sóng từ 350 đến 550nm và một hoặc nhiều chất lân quang thích hợp khác, hệ thống chiếu sáng thu được sẽ tạo ra ánh sáng có màu trắng.

Trong phương án khác, Fig. 6 minh họa bộ phận hoặc mô-đun đèn nền 600 theo sáng chế bao gồm nguồn sáng 602, bảng dẫn ánh sáng 604, phần chất lân quang từ xa ở

dạng tấm hoặc phim 606, bộ lọc 660, và bảng LCD 616. Bộ phận đèn nền 600 cũng có thể tùy chọn bao gồm lăng kính 612 và phim tăng cường độ sáng 614. Nguồn sáng 602 là LED phát xạ màu xanh lam. Để tạo ra ánh sáng đồng đều, ánh sáng xanh lam từ nguồn sáng 602 trước tiên đi qua bảng dẫn ánh sáng 604 để khuếch tán ánh sáng xanh lam. Bảng LCD 616 cũng bao gồm các bộ lọc màu được sắp xếp trong các điểm ảnh phụ (subpixel), bộ phân cực phía trước, bộ phân cực phía sau và tinh thể lỏng cũng như các điện cực. Thông thường, có một khoảng không khí giữa bảng LCD 616 và phim tăng cường độ sáng 614. Phim tăng cường độ sáng 614 là phim phân cực phản xạ giúp tăng hiệu quả bằng cách phản chiếu liên tiếp ánh sáng không phân cực bất kỳ trở lại, nếu không sẽ bị hấp thụ bởi bộ phân cực phía sau của LCD. Phim tăng cường độ sáng 614 được đặt phía sau bảng màn hình tinh thể lỏng 616 mà không có phim bất kỳ khác ở giữa. Phim tăng cường độ sáng 614 có thể được gắn sao cho trục truyền của nó về cơ bản song song với trục truyền của bộ phân cực phía sau. Phim tăng cường độ sáng 614 giúp tái chế ánh sáng trắng 622 thường bị hấp thụ bởi bộ phân cực phía sau (không được thể hiện) của bảng tinh thể lỏng 616, và do đó làm tăng độ sáng của bảng màn hình tinh thể lỏng 616.

Phân chất lân quang từ xa 606 bao gồm các hạt 608A của chất lân quang florua phức hợp có công thức I và các hạt 608B của vật liệu phát sáng thứ hai được phân tán trong nhựa polyme. "Từ xa" được hiểu theo nghĩa là nguồn sáng chính và vật liệu chất lân quang là các phần tử riêng biệt và vật liệu chất lân quang không được tích hợp với nguồn sáng chính thành phần tử đơn nhất. Ánh sáng chính được phát từ nguồn sáng chính và truyền qua một hoặc nhiều phương tiện bên ngoài để ghép nối về mặt bức xạ nguồn sáng LED với vật liệu chất lân quang. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật sẽ thừa nhận rằng bộ phận đèn nền theo sáng chế có thể khác nhau về cấu hình. Ví dụ, có thể sử dụng cấu hình chiếu sáng trực tiếp. Lăng kính 612 cũng có thể được loại bỏ hoặc thay thế bằng chế phẩm tăng cường độ sáng khác theo phương án thay thế. Có thể tháo phim tăng cường độ sáng 614 nếu muốn.

Trong phương án khác, Fig. 7 thể hiện bộ phận đèn nền 700 bao gồm bảng nối đa năng 702, bảng dẫn sáng 704, nguồn sáng LED 706, giá đỡ 708 và linh kiện chất lân quang từ xa ở dạng dải 710, được gắn trong bảng nối đa năng 702. Phân chất lân quang từ xa 710 được gắn qua giá đỡ 708 giữa bảng dẫn sáng 704 và nguồn sáng LED 706, theo đó ánh sáng phát ra từ nguồn đèn nền 706 được truyền qua phần 710 và sau đó đi

vào tấm dẫn sáng 704. Bộ phận đèn nền có thể còn bao gồm tấm phản xạ đáy được bố trí giữa bảng dẫn sáng 704 và bảng nối đa năng 702 và cụm phim quang học được bố trí phía trên tấm dẫn sáng 704.

LED được ghép nối về mặt bức xạ với chất lân quang pha tạp Mn^{4+} ổn định có thể tạo thành một phần của thiết bị hiển thị. Thiết bị hiển thị có thể bao gồm chất lân quang pha tạp Mn^{4+} được ghép nối về mặt bức xạ với điốt phát sáng, bao gồm điốt phát quang nhỏ hoặc điốt phát quang siêu nhỏ phát ra ánh sáng trong quang phổ màu xanh lam. Điốt phát sáng siêu nhỏ (còn được gọi là micro LED, microLED, micro-LED, mLED và μ LED), là một công nghệ được sử dụng trong các màn hình trong đó có thể có ít nhất một thiết bị LED nhỏ cho mỗi pixel trên màn hình, hoặc có thể có ít nhất nhiều hơn một linh kiện LED nhỏ trên mỗi pixel và các linh kiện LED đó có thể được ghép nối lần lượt với các chất lân quang màu đỏ và xanh lục. Thiết bị hiển thị như vậy có thể bao gồm bộ phận đèn nền và a) chất lân quang pha tạp Mn^{4+} ổn định là một phần của bộ phận đèn nền của thiết bị hiển thị và tiếp xúc trực tiếp hoặc gián tiếp với LED hoặc micro LED, hoặc b) chất lân quang pha tạp Mn^{4+} ổn định là một phần của bộ phận đèn nền và được ghép nối từ xa với LED hoặc micro LED, và có thể tùy chọn ở dạng phim. Chất lân quang pha tạp Mn^{4+} được ổn định có thể được kết nối hoạt động với bộ phận đèn nền thông qua ít nhất một bộ lọc và bộ phận đèn nền chứa điốt phát quang hoặc điốt phát quang siêu nhỏ. Trong thiết bị hiển thị, chất lân quang pha tạp Mn^{4+} có thể được kết nối hoạt động với hoặc một phần của bộ phận đèn nền của thiết bị hiển thị theo cách bất kỳ được biết đến trong lĩnh vực kỹ thuật.

Theo một số phương án, chất lân quang pha tạp Mn^{4+} theo sáng chế được sử dụng trong các thiết bị hiển thị phát xạ trực tiếp bao gồm các mảng microLED có kích thước trên thang từ 1 đến $300\mu m$ hoặc cụ thể hơn là từ 1 đến $100\mu m$, và thậm chí thang từ 1 đến $50\mu m$, từ 1 đến $20\mu m$, hoặc từ 1 đến $10\mu m$. Các phương pháp ví dụ để chế tạo thiết bị hiển thị phát xạ trực tiếp bao gồm các hạt chất lân quang trong lớp chuyển đổi bước sóng được kết hợp với microLED được mô tả trong các Bằng sáng chế Hoa Kỳ số US 9,111,464 và US 9,627,437 và cả hai bằng sáng chế này đều được kết hợp vào bản mô tả bằng cách tham khảo toàn bộ. Các thiết bị bao gồm bộ phận đèn nền hoặc màn hình phát xạ trực tiếp theo sáng chế bao gồm, nhưng không giới hạn ở TV, máy tính, điện thoại thông minh, máy tính bảng và các thiết bị cầm tay khác có màn hình bao gồm nguồn sáng bán dẫn; và chất lân quang pha tạp Mn^{4+} theo sáng chế. Theo một phương

án, các hạt chất lân quang theo sáng chế là một phần của thiết bị bao gồm đèn LED, các chấm lượng tử, LED nhỏ hoặc LED siêu nhỏ. Đèn LED nhỏ là đèn LED có kích thước từ 50 μm đến 300 μm . Thiết bị hiển thị theo sáng chế có thể là tivi, màn hình máy tính, điện thoại di động hoặc điện thoại thông thường, khung ảnh kỹ thuật số, máy tính bảng, màn hình ô tô, máy đọc sách điện tử, từ điển điện tử, máy ảnh kỹ thuật số, bàn phím điện tử hoặc thiết bị chơi game hoặc thiết bị điện tử bất kỳ khác có màn hình.

Các thiết bị theo sáng chế có thể bao gồm một hoặc nhiều vật liệu phát sáng khác ngoài chất lân quang pha tạp Mn^{4+} . Khi được sử dụng trong thiết bị chiếu sáng hoặc thiết bị kết hợp với LED màu xanh lam hoặc gần vùng tử ngoại phát ra bức xạ trong dải bước sóng khoảng từ 250 đến 550nm, ánh sáng tạo ra do cụm đèn phát ra có thể là ánh sáng trắng. Chất lân quang hoặc chấm lượng tử (QD) khác, chẳng hạn như chất lân quang màu xanh lục, xanh lam, vàng, đỏ, cam hoặc chất lân quang màu khác hoặc vật liệu QD có thể được sử dụng trong hỗn hợp để tùy chỉnh màu sắc của ánh sáng thu được và tạo ra phân bố công suất quang phổ cụ thể. Theo các phương án khác, vật liệu có thể được phân tách vật lý theo cấu trúc nhiều lớp hoặc có thể có trong một hoặc nhiều hỗn hợp trong cấu trúc nhiều lớp. Trong các Fig. 1 đến 5, chế phẩm chất lân quang 22 có thể là hỗn hợp một lớp hoặc cấu trúc nhiều lớp có chứa một hoặc nhiều chất lân quang hoặc vật liệu QD trong mỗi lớp. Trong các thiết bị hiển thị phát xạ trực tiếp microLED, các microLED có thể được ghép nối riêng biệt với chất lân quang pha tạp Mn^{4+} và chất lân quang khác hoặc vật liệu chấm lượng tử (QD) khác để tạo ra ánh sáng có thông số kỹ thuật mong muốn.

Chất lân quang thích hợp để sử dụng trong các thiết bị theo sáng chế, cùng với chất lân quang pha tạp Mn^{4+} bao gồm, nhưng không giới hạn ở:

$((\text{Sr}_{1-z}(\text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg}, \text{Zn})_z)_{1-(x+w)}(\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb})_w\text{Ce}_x)_3(\text{Al}_{1-y}\text{Si}_y)\text{O}_{4+y+3(x-w)}\text{F}_{1-y-3(x-w)}$, $0 < x \leq 0,10$, $0 \leq y \leq 0,5$, $0 \leq z \leq 0,5$, $0 \leq w \leq x$;

$(\text{Ca}, \text{Ce})_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (CaSiG);

$(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})_3\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{4+x}\text{F}_{1-x}$: Ce^{3+} (SASOF));

$(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl}, \text{F}, \text{Br}, \text{OH})$: $\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$;

$(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{BPO}_5$: $\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$;

$(\text{Sr}, \text{Ca})_{10}(\text{PO}_4)_6$ * $n\text{B}_2\text{O}_3$: Eu^{2+} (trong đó $0 < n \leq 1$); $\text{Sr}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ * 2SrCl_2 : Eu^{2+} ;

$(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$: $\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$; $\text{BaAl}_8\text{O}_{13}$: Eu^{2+} ; 2SrO * $0,84\text{P}_2\text{O}_5$ * $0,16\text{B}_2\text{O}_3$: Eu^{2+} ;

$(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$: $\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$;

$(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{Al}_2\text{O}_4$: Eu^{2+} ;

(Y,Gd,Lu,Sc,La)BO₃:Ce³⁺,Tb³⁺; ZnS:Cu⁺,Cl⁻; ZnS:Cu⁺,Al³⁺; ZnS:Ag⁺,Cl⁻;
ZnS:Ag⁺,Al³⁺;

(Ba,Sr,Ca)₂Si_{1-n}O_{4-2n}:Eu²⁺ (trong đó 0 ≤ n ≤ 0,2); (Ba,Sr,Ca)₂(Mg,Zn)Si₂O₇:Eu²⁺;
(Sr,Ca,Ba)(Al,Ga,In)₂S₄:Eu²⁺;

(Y,Gd,Tb,La,Sm,Pr,Lu)₃(Al,Ga)_{5-a}O_{12-3/2a}:Ce³⁺ (trong đó 0 ≤ a ≤ 0,5);
(Ca,Sr)₈(Mg,Zn)(SiO₄)₄Cl₂:Eu²⁺,Mn²⁺; Na₂Gd₂B₂O₇:Ce³⁺,Tb³⁺;

(Sr,Ca,Ba,Mg,Zn)₂P₂O₇:Eu²⁺,Mn²⁺; (Gd,Y,Lu,La)₂O₃:Eu³⁺,Bi³⁺;

(Gd,Y,Lu,La)₂O₂S:Eu³⁺,Bi³⁺; (Gd,Y,Lu,La)VO₄:Eu³⁺,Bi³⁺; (Ca,Sr)S:Eu²⁺,Ce³⁺;

SrY₂S₄:Eu²⁺; CaLa₂S₄:Ce³⁺; (Ba,Sr,Ca)MgP₂O₇:Eu²⁺,Mn²⁺; (Y,Lu)₂WO₆:Eu³⁺,Mo⁶⁺;

(Ba, Sr, Ca)_bSi_gN_m:Eu²⁺ (trong đó 2b⁺g=3m); Ca₃(SiO₄)Cl₂:Eu²⁺;

(Lu,Sc,Y,Tb)_{2-u-v}Ce_vCa_{1+u}Li_wMg_{2-w}P_w(Si,Ge)_{3-w}O_{12-u/2} (trong đó -0,5 ≤ u ≤ 1, 0 < v ≤ 0,1, và 0 ≤ w ≤ 0,2); (Y,Lu,Gd)_{2-m}(Y,Lu,Gd)Ca_mSi₄N_{6+m}C_{1-m}:Ce³⁺, (trong đó 0 ≤ m ≤ 0,5);

(Lu,Ca,Li,Mg,Y), α-SiAlON pha tạp với Eu²⁺ và/ hoặc Ce³⁺;
(Ca,Sr,Ba)SiO₂N₂:Eu²⁺,Ce³⁺;

β-SiAlON:Eu²⁺,Ba[Li₂(Al₂Si₂)N₆]:Eu²⁺, 3,5MgO*0,5MgF₂*GeO₂:Mn⁴⁺;

(Ca, Sr)_{1-c-r}Ce_cEu_rAl_{1+c}Si_{1-c}N₃, (trong đó 0 ≤ c ≤ 0,2, 0 ≤ r ≤ 0,2);

Ca_{1-h-r}Ce_hEu_rAl_{1-h}(Mg, Zn)_hSiN₃, (trong đó 0 ≤ h ≤ 0,2, 0 ≤ r ≤ 0,2);

Ca_{1-2s-t}Ce_s(Li,Na)_sEu_tAlSiN₃, (trong đó 0 ≤ s ≤ 0,2, 0 ≤ t ≤ 0,2, s+t>0); (Sr, Ca)AlSiN₃: Eu²⁺,Ce³⁺(CASN); (Ba, Sr)₂Si₅N₈:Eu²⁺; Sr[LiAl₃N₄]:Eu²⁺; và Sr[Mg₃SiN₄]:Eu²⁺.

Chất lân quang pha tạp U⁶⁺ cũng có thể được sử dụng; chế phẩm được làm ví dụ bao gồm Ba₆Al₅P₅O₂₆: U⁶⁺, Ba₂P₂O: U⁶⁺, BaZn₂(PO₄)₂: U⁶⁺, và BaBPO: U⁶⁺. Chất lân quang pha tạp U⁶⁺ khác được bộc lộ trong tài liệu sáng chế Hoa Kỳ số US 2019/0088827, USSN 15/915341, nộp ngày 08/03/2018, và USSN 16/124520, nộp ngày 07/09/ 2018, thuộc về General Electric Company.

Vật liệu chấm lượng tử (QD) để sử dụng trong các thiết bị theo sáng chế có thể là hợp chất nhóm II-VI, hợp chất nhóm III-V, hợp chất nhóm IV-IV, hợp chất nhóm IV, hợp chất nhóm I- III-VI₂ hoặc sự kết hợp của chúng. Ví dụ về các hợp chất nhóm II-VI bao gồm CdSe, CdTe, CdS, ZnSe, ZnTe, ZnS, HgTe, HgS, HgSe, CdSeTe, CdSTe, ZnSeS, ZnSeTe, ZnSTe, HgSeS, HgSeTe, HgSTe, CdZnS, CdZnSe, CdZnTe, CdHgS, CdHgSe, CdHgTe, HgZnS, HgZnSe, HgZnTe, CdZnSeS, CdZnSeTe, CdZnSTe,

CdHgSeS, CdHgSeTe, CdHgSTe, HgZnSeS, HgZnSeTe, HgZnSTe, hoặc sự kết hợp của chúng. Ví dụ về các hợp chất nhóm III-V bao gồm GaN, GaP, GaAs, AlN, AlP, AlAs, InN, InP, InAs, GaNP, GaNAs, GaPAs, AlNP, AlNAs, AlPAs, InNP, InNAs, InPAs, GaAlNP, GaAlNAs, GaAlPAs, GalnNP, GalnNAs, GalnPAs, InAlNP, InAlNAs, InAlPAs, và sự kết hợp của chúng. Ví dụ về các hợp chất nhóm IV bao gồm Si, Ge, SiC, và SiGe. Ví dụ về các hợp chất nhóm I-III-VI₂ loại chancopirit bao gồm CuInS₂, CuInSe₂, CuGaS₂, CuGaSe₂, AgInS₂, AgInSe₂, AgGaS₂, AgGaSe₂ và sự kết hợp của chúng.

Vật liệu QD có thể là QD lõi/vỏ, bao gồm lõi, ít nhất một lớp vỏ được phủ trên lõi và lớp phủ bên ngoài bao gồm một hoặc nhiều phối tử, tốt hơn là phối tử polyme hữu cơ. Các vật liệu được làm ví dụ để điều chế QD lõi-vỏ bao gồm, nhưng không giới hạn ở Si, Ge, Sn, Se, Te, B, C (bao gồm kim cương), P, Co, Au, BN, BP, BAs, AlN, AlP, AlAs, AlSb, GaN, GaP, GaAs, GaSb, InN, InP, InAs, InSb, AlN, AlP, AlAs, AlSb, GaN, GaP, GaAs, GaSb, ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, CdSeZn, CdTe, HgS, HgSe, HgTe, BeS, BeSe, BeTe, MgS, MgSe, MnS, MnSe, GeS, GeSe, GeTe, SnS, SnSe, SnTe, PbO, PbS, PbSe, PbTe, CuF, CuCl, CuBr, CuI, Si₃N₄, Ge₃N₄, Al₂O₃, (Al, Ga, In)₂(S, Se, Te)₃, Al₂CO, hoặc sự kết hợp thích hợp của hai hoặc nhiều trong số chúng. Ví dụ về QD lõi-vỏ bao gồm, nhưng không giới hạn ở CdSe/ZnS, CdSe/CdS, CdSe/CdS/ZnS, CdSeZn/CdS/ZnS, CdSeZn/ZnS, InP/ZnS, PbSe/PbS, PbSe/PbS, CdTe/CdS và CdTe/ZnS.

Vật liệu QD thường bao gồm các phối tử được liên hợp, phối hợp với, liên kết với hoặc gắn vào bề mặt của chúng. Cụ thể, QD có thể bao gồm một lớp phủ bao gồm các phối tử để bảo vệ QD khỏi các điều kiện môi trường bao gồm nhiệt độ cao, ánh sáng cường độ cao, khí bên ngoài và độ ẩm. Lớp phủ như vậy cũng có thể giúp kiểm soát sự kết tụ và cho phép phân tán các QD trong vật liệu nền.

Chế phẩm chất lân quang để sử dụng trong các thiết bị hiển thị hoặc chiếu sáng có thể bao gồm một hoặc nhiều chất lân quang dẫn đến phân bố năng lượng quang phổ màu xanh lục dưới kích thích cực tím, tím hoặc xanh lam. Trong bối cảnh của sáng chế, các chất lân quang này được gọi là chất lân quang màu xanh lục hoặc vật liệu chất lân quang màu xanh lục. Chất lân quang màu xanh lục có thể là chế phẩm đơn lẻ hoặc dạng pha trộn phát ra ánh sáng trong khoảng màu xanh lục đến vàng lục đến vàng, chẳng hạn như ngọc hồng lựu yttrium nhôm pha tạp xeri, cụ thể hơn là (Y, Gd, Lu,

$Tb)_3(Al,Ga)_5O_{12}:Ce^{3+}$ (YAG). Theo một số phương án, linh kiện LED 10 có nhiệt độ màu thấp hơn hoặc bằng 4200°K, và chất lân quang màu đỏ duy nhất có mặt trong chế phẩm chất lân quang 22 là chất lân quang pha tạp Mn^{4+} ; cụ thể là $K_2SiF_6:Mn^{4+}$. Chế phẩm có thể bao gồm bổ sung chất lân quang màu xanh lục. Chất lân quang màu xanh lục có thể là ngọc hồng lựu pha tạp Ce^{3+} hoặc hỗn hợp ngọc hồng lựu, cụ thể là ngọc hồng lựu nhôm ytri pha tạp Ce^{3+} , và cụ thể hơn là YAG. Khi chất lân quang màu đỏ là $K_2SiF_6:Mn^{4+}$, tỷ lệ khối lượng của chất lân quang màu đỏ so với vật liệu chất lân quang màu xanh lục có thể nhỏ hơn 3,3, tỷ lệ này có thể thấp hơn đáng kể so với chất lân quang màu đỏ của chế phẩm tương tự, nhưng có hàm lượng Mn pha tạp thấp hơn. Các chất phát quang màu xanh lục khác có thể được sử dụng với chất lân quang pha tạp Mn^{4+} bao gồm vật liệu QD phát quang màu xanh lục và β -SiAlON.

Tỷ lệ của từng chất lân quang riêng lẻ trong hỗn hợp chất lân quang có thể khác nhau tùy thuộc vào đặc điểm của ánh sáng đầu ra mong muốn. Tỷ lệ tương đối của các chất lân quang riêng lẻ trong các hỗn hợp chất lân quang theo phương án khác nhau có thể được điều chỉnh sao cho khi sự phát xạ của chúng được pha trộn và sử dụng trong thiết bị chiếu sáng LED, sẽ tạo ra ánh sáng nhìn thấy có giá trị x và y xác định trước trên giản đồ sắc độ CIE, và tốt hơn là tạo ra ánh sáng trắng. Ví dụ, ánh sáng trắng này có thể sở hữu giá trị x trong khoảng từ 0,20 đến khoảng 0,55 và giá trị y trong khoảng từ 0,20 đến khoảng 0,55. Tuy nhiên, danh tính và số lượng chính xác của từng loại chất lân quang trong chế phẩm chất lân quang có thể thay đổi tùy theo nhu cầu của người dùng cuối. Ví dụ, vật liệu có thể được sử dụng cho LED dành cho đèn nền màn hình tinh thể lỏng (LCD). Trong ứng dụng này, điểm màu của đèn LED sẽ được điều chỉnh thích hợp dựa trên các màu trắng, đỏ, xanh lục và xanh lam mong muốn sau khi đi qua tổ hợp LCD/bộ lọc màu. Danh sách các chất lân quang tiềm năng để pha trộn được đưa ra ở đây không có nghĩa là đầy đủ và các chất lân quang pha tạp Mn^{4+} này có thể được pha trộn với các loại chất lân quang khác nhau với khả năng phát xạ khác nhau để đạt được phân bố công suất quang phổ mong muốn.

Các vật liệu khác thích hợp để sử dụng trong các thiết bị theo sáng chế bao gồm các polyme phát quang điện như polyflorene, tốt hơn là poly (9,9-dioctyl floren) và các chất đồng trùng hợp của chúng, chẳng hạn như poly (9,9'-dioctylfloren-co-bis -N, N'- (4 butylphenyl) diphenylamin) (F8-TFB); poly (vinylcarbazol) và polyphenylenvinilen và các dẫn xuất của chúng. Ngoài ra, lớp phát sáng có thể bao gồm thuốc nhuộm lân quang

màu xanh lam, vàng, cam, xanh lục hoặc đỏ hoặc phức hợp kim loại, hoặc sự kết hợp của chúng. Vật liệu thích hợp để sử dụng làm thuốc nhuộm lân quang bao gồm, nhưng không giới hạn ở, tris (1-phenylisoquinolin) iridi (III) (thuốc nhuộm đỏ), tris (2-phenylpyridin) iridi (thuốc nhuộm xanh lục) và Iridi (III) bis (2 - (4,6-diflorephenyl) pyridinato-N, C2) (thuốc nhuộm màu xanh lam). Cũng có thể sử dụng các phức hợp kim loại huỳnh quang và lân quang có bán trên thị trường từ ADS (American Dyes Source, Inc.). Thuốc nhuộm xanh lục ADS bao gồm ADS060GE, ADS061GE, ADS063GE và ADS066GE, ADS078GE và ADS090GE. Thuốc nhuộm xanh lam ADS bao gồm ADS064BE, ADS065BE và ADS070BE. Thuốc nhuộm đỏ ADS bao gồm ADS067RE, ADS068RE, ADS069RE, ADS075RE, ADS076RE, ADS067RE và ADS077RE.

Chất lân quang pha tạp Mn^{4+} theo sáng chế có thể được sử dụng trong các ứng dụng khác với các ứng dụng đã mô tả ở trên. Ví dụ, vật liệu có thể được sử dụng làm chất lân quang trong đèn huỳnh quang, trong ống tia catốt, trong thiết bị hiển thị plasma hoặc màn hình LCD, như đã giải thích ở trên. Vật liệu này cũng có thể được sử dụng như chất phát sáng nhấp nháy trong nhiệt lượng kế điện từ, trong máy ảnh tia gamma, trong máy quét cắt lớp vi tính hoặc trong máy laser. Các cách sử dụng này chỉ đơn thuần là ví dụ và không là giới hạn.

Sáng chế cũng đề cập đến một số chế phẩm chất lân quang sáng tạo. Ví dụ, sáng chế có thể đề cập đến chế phẩm chất lân quang bao gồm các hạt chất lân quang và bao gồm trên bề mặt của các hạt chất lân quang, ít nhất một chế phẩm bề mặt được chọn từ nhóm bao gồm: 1) chế phẩm có chứa gốc chứa phospho và gốc chứa cacbon; 2) chế phẩm chứa gốc chứa phospho và florua kim loại; 3) chế phẩm chứa gốc chứa phospho và gốc chứa cacbon và florua kim loại; và 4) chế phẩm chứa gốc chứa phospho không chứa hợp chất alkyl phosphat, trong đó hạt chất lân quang bao gồm chất lân quang pha tạp Mn^{4+} có công thức I trong đó $A_x [MF_y]:Mn^{4+}$, trong đó A là Li, Na, K, Rb, Cs, hoặc sự kết hợp của chúng;

M là Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Al, Ga, In, Sc, Y, La, Nb, Ta, Bi, Gd, hoặc sự kết hợp của chúng; x là giá trị tuyệt đối của điện tích của ion $[MF_y]$; y là 5, 6 hoặc 7.

Chế phẩm bề mặt có chứa gốc chứa phospho có thể được hình thành bằng cách cho các hạt chất lân quang tiếp xúc với K_2HPO_4 . Chế phẩm bề mặt có chứa gốc chứa cacbon có thể được hình thành bằng cách cho các hạt chất lân quang tiếp xúc với một

hoặc nhiều chất trong số polyoxyetylen octyl phenyl ete, kali oleat, polyoxyetylen-polyoxypropylen đồng trùng hợp, polyoxyetylen (20) sorbitan monolaurat, poly (muối natri của axit acrylic), và kali sorbat. Chế phẩm bề mặt có chứa gốc chứa phospho không chứa alkylphosphat có thể được hình thành bằng cách cho các hạt chất lân quang tiếp xúc với K_2HPO_4 .

Trong chế phẩm như vậy, theo một phương án, florua kim loại bao gồm magie florua. Theo phương án khác, hợp chất chứa chất lân quang bao gồm gốc phosphat; trong ngữ cảnh của sáng chế, 'phosphat' có nghĩa là ion có chứa PO_4 và bao gồm ion phosphat, PO_4^{3-} , ion hydro phosphat, HPO_4^{2-} , và ion dihydro phosphat, $H_2PO_4^-$. Theo phương án khác, hợp chất có chứa cacbon bao gồm ít nhất một hợp chất được chọn từ nhóm bao gồm: axit etylendiamintetraaxetic, polyoxyetylen octyl phenyl ete, kali oleat, polyoxyetylen-polyoxypropylen đồng trùng hợp, polyoxyetylen (20) sorbitan monolaurat, poly (muối natri của axit acrylic), kali sorbat, và các dẫn xuất hoặc muối của chúng.

Chế phẩm bề mặt cải thiện hiệu suất lượng tử của các hạt chất lân quang khi tiếp xúc với nước lỏng hoặc hơi nước. Theo một phương án, các hạt chất lân quang thể hiện A) hiệu suất lượng tử sau khi tiếp xúc với nước lỏng trong một giờ ở nhiệt độ phòng bằng từ 50% đến 100% hiệu suất lượng tử được thể hiện trước khi tiếp xúc với nước hoặc B) hiệu suất lượng tử mất đi khi tiếp xúc với độ ẩm tương đối 85% ở 85 độ C trong 100 giờ nhỏ hơn 40%.

Ưu điểm của sáng chế là các hạt chất lân quang ít bị kết tụ hơn so với các trường hợp khác. Theo một phương án, kích thước hạt D_{50} của các hạt chất lân quang trước khi siêu âm dung dịch chứa các hạt này không lớn hơn $30\mu m$ và kích thước hạt D_{50} của các hạt chất lân quang sau khi siêu âm không lớn hơn $20\mu m$. Nói cách khác, các hạt chất lân quang không bị kết tụ đủ để việc sử dụng siêu âm sẽ làm giảm sự kết tụ ít hơn so với các hạt không được xử lý theo sáng chế. Bột chất lân quang có chứa các hạt về cơ bản chưa kết tụ có thể cho thấy khả năng chảy và khả năng phân tán được cải thiện trong quá trình chế tạo linh kiện LED.

Linh kiện điốt phát sáng là cấu trúc có chứa điốt phát sáng. Theo một phương án, linh kiện điốt phát sáng được ghép nối về mặt bức xạ với và/hoặc chứa chế phẩm chất

lân quang theo sáng chế. Theo một phương án khác, linh kiện điốt phát sáng là LED nhỏ hoặc LED siêu nhỏ. Theo một phương án khác, linh kiện điốt phát sáng có thể bao gồm chip LED trên đó chứa chế phẩm chất lân quang. Chế phẩm chất lân quang được phân tán tùy ý trong nhựa polyme ở dạng phim.

Các ví dụ thực hiện sáng chế

Trong các ví dụ được đề cập dưới đây, kích thước hạt sơ cấp được đo bằng kính hiển vi điện tử quét với các quy trình đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật và kích thước hạt thứ cấp được đo bằng máy phân tích phân bố kích thước hạt tán xạ laser Horiba LA-950V2, cũng với các quy trình đã được biết đến trong lĩnh vực này. Kích thước hạt sơ cấp theo sáng chế là kích thước hạt của mỗi hạt chất lân quang, cho dù ở trạng thái kết tụ hay không. Kích thước hạt thứ cấp theo sáng chế là kích thước hạt của từng hạt riêng lẻ hoặc bộ hạt. Ví dụ, nếu hai hạt chất lân quang $10\mu\text{m}$ được kết tụ với nhau, kích thước hạt sơ cấp sẽ là $10\mu\text{m}$ vì đó là kích thước của mỗi hạt chất lân quang cơ bản. Trong trường hợp này, kích thước hạt thứ cấp sẽ lớn hơn $10\mu\text{m}$. Ví dụ, nó có thể là $20\mu\text{m}$ do sự kết tụ.

Biên độ (span) là số đo chiều rộng của đường cong phân bố kích thước hạt đối với vật liệu dạng hạt hoặc bột và được xác định theo phương trình:

$$Span = \frac{(D_{90} - D_{10})}{D_{50}} \quad (1)$$

trong đó

D_{50} là kích thước hạt trung bình cho sự phân bố thể tích;

D_{90} là kích thước hạt cho phân bố thể tích lớn hơn kích thước hạt của 90% các hạt trong phân bố; và

D_{10} là kích thước hạt cho phân bố thể tích lớn hơn kích thước hạt của 10% các hạt trong phân bố.

Phép đo hiệu suất lượng tử (quantum efficiency - QE) đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật và có thể được thực hiện, chẳng hạn như với một máy quang phổ. QE là phép đo các photon màu xanh lam được hấp thụ/ các photon màu đỏ được phát xạ từ sự phát quang của chất lân quang. Nếu có QE 100%, điều này có nghĩa là mọi photon màu xanh lam bị hấp thụ đều dẫn đến phát xạ photon màu đỏ. QE được đo liên quan đến mẫu tham chiếu nên trong bản mô tả, khi QE được so sánh, các QE này là QE liên quan đến mẫu tham chiếu. Việc sử dụng mẫu chuẩn nào không quan trọng vì phép so sánh là của hai hoặc nhiều mẫu khác so với mẫu chuẩn để hai hoặc nhiều mẫu kia có thể được so sánh với nhau.

Xác định độ bền khi tiếp xúc với nước

Ví dụ 1

Ví dụ này đề cập đến chất lân quang có công thức hóa học $K_2SiF_6:Mn^{4+}$. Bột chất lân quang này có kích thước hạt sơ cấp trung bình là $10,5\mu m$ được xác định bằng kính hiển vi điện tử quét. Chất lân quang này không được ổn định như được mô tả theo sáng chế cũng như không tiếp xúc với thử nghiệm nước.

Ví dụ 2

1g chất lân quang trong ví dụ 1 được trộn với 3g nước khử ion trong chai nhựa 15mL. Hỗn hợp được lắc bằng tay trong 15 giây và sau đó quay với tốc độ 40 vòng/phút trong 1 giờ. Hỗn hợp được lọc trên giấy lọc Whatman #4 và rửa 4 lần với tổng cộng 100mL axeton (tức là 100mL axeton đã được sử dụng để thực hiện 4 lần rửa). Bột được làm khô trong chân không trong ít nhất 24 giờ.

Ví dụ 3

1,2g chất lân quang trong ví dụ 1 được trộn với 3,6g dung dịch axit phosphoric 39 mM trong chai nhựa 15mL. Hỗn hợp được lắc bằng tay trong 15 giây và sau đó quay với tốc độ 40 vòng/phút trong 1 giờ. Hỗn hợp được lọc trên giấy lọc Whatman # 4 và rửa 4 lần với tổng cộng 100 mL axeton. Bột được làm khô trong chân không trong ít nhất 18 giờ. Bột được cho vào chai mới và trộn với nước khử ion theo tỷ lệ bột so với nước là 1g: 3g. Hỗn hợp được lắc bằng tay trong 15 giây và sau đó quay với tốc độ 40 vòng/phút trong 1 giờ. Hỗn hợp được lọc trên giấy lọc Whatman # 4 và rửa 4 lần với tổng cộng 100mL axeton. Bột được làm khô trong chân không trong ít nhất 24 giờ.

Ví dụ 4

Thí nghiệm của ví dụ 3 được lặp lại, thay axit phosphoric 39 mM bằng axit phosphoric 390 mM.

Ví dụ 5

Thí nghiệm của ví dụ 3 được lặp lại, thay axit phosphoric 39mM bằng axit oxalic 39mM.

Ví dụ 6

Thí nghiệm của ví dụ 3 được lặp lại, thay axit phosphoric 39mM bằng axit oxalic 390mM.

Ví dụ 7

Thí nghiệm trong ví dụ 3 được lặp lại, thay axit phosphoric 39 mM bằng kali hidro phosphat hai bazơ 39 mM.

Ví dụ 8

Thí nghiệm trong ví dụ 3 được lặp lại, thay thế axit phosphoric 39 mM bằng kali hidro phosphat hai bazơ 390 mM (pH 9).

Phim đã đóng rắn của chất đàn hồi polydimetylsiloxan 2 phần được đóng rắn bằng nhiệt (chẳng hạn như được bán dưới tên Sylgard 184, của Dow Corning) bao gồm các hạt chất lân quang phân tán được điều chế ở nồng độ 0,5g chất lân quang trên 1,5g silicon. Chất lân quang được sử dụng là chất được điều chế trong ví dụ từ 1 đến 8. Hiệu suất lượng tử (QE) của các hạt chất lân quang được đo trong các phim này.

Kết quả của phép đo QE trên phim chứa chất lân quang được tóm tắt trong Bảng 1 cho các ví dụ từ 1 đến 8.

Bảng 1. Giá trị QE đo được cho chất lân quang bao gồm phim theo các ví dụ từ 1 đến 8.

Ví dụ	Mô tả chi tiết	QE
1	Vật liệu khởi đầu $K_2SiF_6:Mn^{4+}$	105,6%
2	$K_2SiF_6:Mn^{4+}$ đối chứng - khởi đầu (từ ví dụ 1 được	74,6%

	trộn với nước	
3	$K_2SiF_6:Mn^{4+}$ từ ví dụ 1 được trộn với 39 mM H_3PO_4 sau đó là nước	86,2%
4	$K_2SiF_6:Mn^{4+}$ từ ví dụ 1 được trộn với 390 mM H_3PO_4 sau đó là nước	90,3%
5	$K_2SiF_6:Mn^{4+}$ từ ví dụ 1 được trộn với 39 mM axit oleic sau đó là nước	80,1%
6	$K_2SiF_6:Mn^{4+}$ từ ví dụ 1 được trộn với 390 mM axit oleic sau đó là nước	85,3%
7	$K_2SiF_6:Mn^{4+}$ từ ví dụ 1 được trộn với 39 mM K_2HPO_4 sau đó là nước	100,7%
8	$K_2SiF_6:Mn^{4+}$ từ ví dụ 1 được trộn với 390 mM K_2HPO_4 sau đó là nước	104,2%

Dữ liệu trong bảng 1 thể hiện độ bền của chất lân quang $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ được tăng cường bởi quy trình bao gồm trộn $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ với dung dịch nước của nhiều chất, như là K_2HPO_4 , sau đó tách bột và làm khô. Độ bền được tăng cường được thể hiện là sự bảo toàn QE sau khi trộn bột chất lân quang đã qua xử lý với nước trong 1 giờ, so với QE của bột chưa được xử lý khi được điều chế trộn với nước trong 1 giờ, tương ứng với QE của bột chất lân quang ban đầu mà không trộn với nước. QE của ví dụ 1 là 105,6%, không được xử lý bằng nước. QE của ví dụ 2 là 74,6%, điều này cho thấy rằng nước có thể có tác động bất lợi lớn đến QE của chất lân quang. Ví dụ 2 không được xử lý theo sáng chế. Ví dụ 3 được xử lý theo sáng chế và thể hiện QE là 86,2%, cao hơn nhiều so với QE là 74,6%. Trong công nghệ chất lân quang, ngay cả tỷ lệ phần trăm nhỏ thay đổi trong QE cũng rất đáng kể và các nhà sản xuất chất lân quang thường xuyên tìm cách để thêm thậm chí vài điểm phần trăm QE vào chất lân quang của họ. Do đó, một bước nhảy vọt từ 74,6% lên 86,2% là đáng kể và đáng ngạc nhiên. Trong số các ví dụ trên, hiệu quả của việc xử lý bột chất lân quang bằng dung dịch nước K_2HPO_4 rõ rệt nhất trong việc duy trì QE, vì ví dụ 7 và 8 cho thấy QE lần lượt là 100,7% và 104,2%.

Ví dụ 9

Ví dụ này đề cập đến chất lân quang có công thức $K_2SiF_6:Mn^{4+}$. Chất lân quang này không ổn định như được mô tả theo sáng chế cũng như không được cho tiếp xúc với nước. Chất lân quang $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ trong ví dụ 9 có kích thước hạt sơ cấp trung bình $10,0\mu m$ như được xác định bằng kính hiển vi điện tử quét. Ngoài ra, chất lân quang trong ví dụ 9 cũng không được xử lý bằng dung dịch HF của K_2SiF_6 sau khi ủ.

Ví dụ 10

Chất lân quang được sử dụng trong Ví dụ 10 cũng giống như trong Ví dụ 1 và cả hai đều được xử lý bằng dung dịch HF bão hòa với K_2SiF_6 sau khi ủ. Các ví dụ là lặp lại của nhau. Thực tế là họ nhận được kết quả tương tự cho QE có nghĩa là thử nghiệm này có thể lặp lại.

Ví dụ 11

Chất lân quang $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ được sử dụng có kích thước hạt sơ cấp trung bình nhỏ hơn các ví dụ 1 và 9. Bột chất lân quang của ví dụ 11 có kích thước hạt sơ cấp trung bình là $3,9\mu m$ được xác định bằng kính hiển vi điện tử quét và không được xử lý ổn định theo sáng chế.

Ví dụ 12

Chất lân quang $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ được sử dụng có kích thước hạt trung bình nhỏ hơn so với các ví dụ 1 và 9. Chất lân quang của ví dụ 12 có kích thước hạt sơ cấp trung bình là $3,9\mu m$ được xác định bằng kính hiển vi điện tử quét và không được xử lý ổn định theo sáng chế.

Các ví dụ từ 13 đến 16

Trong bốn thí nghiệm riêng biệt, 1g của mỗi mẫu chất lân quang lần lượt từ ví dụ 9, ví dụ 1, ví dụ 11 và ví dụ 12, được trộn với 3g nước khử ion trong chai nhựa 15mL. Hỗn hợp được lắc bằng tay trong 15 giây và sau đó quay ở tốc độ 40 vòng/phút trong 1 giờ. Các hỗn hợp được lọc trên giấy lọc Whatman # 4 và mỗi hỗn hợp được rửa 4 lần với tổng cộng 100mL axeton. Bột được làm khô trong chân không trong ít nhất 24 giờ.

Các ví dụ từ 17 đến 20

Trong bốn thí nghiệm riêng biệt, 1,2g của mỗi mẫu chất lân quang lần lượt từ ví dụ 9, ví dụ 1, ví dụ 11, và ví dụ 12, được trộn với 3,6g dung dịch kali hydro phosphat hai bazơ 390mM (pH 9), trong chai nhựa 15mL. Hỗn hợp được lắc bằng tay trong 15 giây và sau đó quay ở tốc độ 40 vòng/phút trong 1 giờ. Các hỗn hợp được lọc trên giấy lọc Whatman # 4 và mỗi hỗn hợp được rửa 4 lần với tổng cộng 100 mL axeton. Bột được làm khô trong chân không trong ít nhất 18 giờ. Bột sau đó được cho vào chai mới và trộn với nước khử ion theo tỷ lệ bột so với nước khử ion là 1g: 3g. Hỗn hợp được lắc bằng tay trong 15 giây và sau đó quay ở tốc độ 40 vòng/phút trong 1 giờ. Các hỗn hợp được lọc trên giấy lọc Whatman # 4 và mỗi hỗn hợp được rửa 4 lần với tổng cộng 100 mL axeton. Bột được làm khô trong chân không trong ít nhất 24 giờ.

Ví dụ 21

1,2g mẫu chất lân quang trong ví dụ 1 được trộn với 3,6g dung dịch kali hydro phosphat hai bazơ 390 mM (pH 9), đựng trong chai nhựa 15 mL. Lắc hỗn hợp bằng tay trong 15 giây và sau đó trộn ở tốc độ 40 vòng/phút trong 15 phút. Hỗn hợp được lọc trên giấy lọc Whatman # 4 và sau đó rửa 4 lần với tổng cộng 100 mL axeton. Bột được làm khô trong chân không trong 4 giờ. Sau đó, bột được cho vào một chai mới và trộn với nước khử ion theo tỷ lệ bột so với nước khử ion là 1g: 3g. Hỗn hợp được lắc bằng tay trong 15 giây và sau đó quay với tốc độ 40 vòng/phút trong 1 giờ. Hỗn hợp được lọc trên giấy lọc Whatman # 4 và sau đó rửa 4 lần với tổng cộng 100 mL axeton. Bột được làm khô trong chân không trong ít nhất 24 giờ.

Ví dụ 22

Thí nghiệm của ví dụ 21 được lặp lại ngoại trừ việc dung dịch K_2HPO_4 390 mM trong nước trộn với chất lân quang của ví dụ 1 được quay trong 90 phút thay vì 15 phút.

Ví dụ 23

1,2g chất lân quang trong ví dụ 1 được trộn với 3,6g dung dịch kali hydroxit 390 mM (pH 13,5) trong chai nhựa 15 mL. Hỗn hợp được lắc bằng tay trong 15 giây và sau đó quay với tốc độ 40 vòng / phút trong 1 giờ. Hỗn hợp được lọc trên giấy lọc Whatman # 4 và sau đó rửa 4 lần với tổng cộng 100 mL axeton. Bột được làm khô trong chân không trong 4 giờ. Sau đó, bột được thêm vào một chai mới và trộn với nước khử ion

theo tỷ lệ bột so với nước ion là 1g: 3g. Hỗn hợp được lắc bằng tay trong 15 giây và sau đó lẫn với tốc độ 40 vòng/phút trong 1 giờ. Hỗn hợp được lọc trên giấy lọc Whatman # 4 và sau đó rửa 4 lần với tổng cộng 100 mL axeton. Bột đã được làm khô trong chân không trong ít nhất 24 giờ.

Ví dụ 24

Thí nghiệm của ví dụ 23 được lặp lại ngoại trừ 390mM dung dịch KOH được thay thế bằng dung dịch KOH trong nước loãng hơn, được chỉnh đến pH 9.

Bảng 2. Giá trị QE đo được cho chất lân quang bao gồm phim theo các ví dụ từ 9 đến 24.

Mô tả	Ví dụ	Mô tả chi tiết	QE
Vật liệu khởi đầu (starting material - SM)	9	Vật liệu khởi đầu $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ của ví dụ 9	104,9%
	10	Vật liệu khởi đầu $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ của ví dụ 1	104,8%
	11	Vật liệu khởi đầu $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ của ví dụ 11	97,6%
	12	Vật liệu khởi đầu $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ của ví dụ 12	98,5%
Mẫu đối chứng: SM được trộn với nước	13	$K_2SiF_6:Mn^{4+}$ của ví dụ 9 được trộn với nước	62,7%
	14	$K_2SiF_6:Mn^{4+}$ của ví dụ 1 được trộn với nước	73,7%
	15	$K_2SiF_6:Mn^{4+}$ của ví dụ 11 được trộn với nước	25,0%
	16	$K_2SiF_6:Mn^{4+}$ của ví dụ 12 được trộn với nước	25,1%
Hiệu quả của việc trộn SM với dung dịch K_2HPO_4 trước khi trộn với nước	17	$K_2SiF_6:Mn^{4+}$ của ví dụ 9 được trộn với 390mM K_2HPO_4 1 giờ, sau đó là nước	104,3%
	18	$K_2SiF_6:Mn^{4+}$ của ví dụ 1 được trộn với 390mM K_2HPO_4 1 giờ, sau đó là nước	104,5%
	19	$K_2SiF_6:Mn^{4+}$ của ví dụ 11 được trộn với 390mM K_2HPO_4 1 giờ, sau đó là nước	91,9%
	20	$K_2SiF_6:Mn^{4+}$ của ví dụ 12 được trộn với	93,5%

		390mM K_2HPO_4 1 giờ, sau đó là nước	
Hiệu quả của thời gian trộn dung dịch K_2HPO_4	21	$K_2SiF_6:Mn^{4+}$ của ví dụ 1 được trộn với 390mM K_2HPO_4 15 phút, sau đó là nước	104,4%
	22	$K_2SiF_6:Mn^{4+}$ của ví dụ 1 được trộn với 390mM K_2HPO_4 1,5 giờ, sau đó là nước	104,9%
Hiệu quả của việc trộn với dung dịch KOH	23	$K_2SiF_6:Mn^{4+}$ của ví dụ 1 được trộn với 390mM KOH 1 giờ, sau đó là nước	75,6%
	24	$K_2SiF_6:Mn^{4+}$ của ví dụ 1 được trộn với pH 9 KOH 1 giờ, sau đó là nước	51,0%

Dữ liệu thể hiện trong bảng 2 xác nhận việc trộn bột chất lân quang $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ với nước có ảnh hưởng bất lợi đáng kể đến QE của chất lân quang. Ví dụ 17 và 18 thể hiện rõ ràng rằng khi bột chất lân quang được trộn với dung dịch nước của K_2HPO_4 trước khi trộn với nước tinh khiết, bột chất lân quang được tạo ra bền hơn một cách đáng ngạc nhiên, chống lại sự thoái biến khi tiếp xúc với nước sau đó. Sự thoái biến được biểu thị bằng sự sụt giảm QE và các mẫu 13-16, không tiếp xúc K_2HPO_4 , thể hiện QE thấp hơn nhiều so với các ví dụ từ 17 đến 20 mà được xử lý với K_2HPO_4 . Hơn nữa, không nhằm mục đích bị ràng buộc bởi bất kỳ lý thuyết nào, phép đo độ ổn định hoặc độ bền này là lâu bền theo nghĩa là tác dụng vẫn tồn tại ngay cả sau khi tách bột khỏi dung dịch nước xử lý K_2HPO_4 , rửa và làm khô. Dữ liệu cho thấy sự ổn định của bột nhanh một cách đáng ngạc nhiên vì QE của bột được trộn với K_2HPO_4 trong nước trong chỉ 15 phút về cơ bản giống như khi thời gian trộn là 1 giờ hoặc thậm chí 90 phút. Trong các ví dụ 18, 21 và 22, 15 phút tiếp xúc với dung dịch nước K_2HPO_4 thu được kết quả là các QE này cao như QE sau 90 phút tiếp xúc. Bột chất lân quang về cơ bản là ổn định trong dung dịch xử lý K_2HPO_4 trong khoảng thời gian kéo dài mặc dù thực tế là K_2HPO_4 trong nước mà chủ yếu là nước được biết là có thể phân hủy chất lân quang.

Các ví dụ 11, 12, 15 và 16 không được xử lý với K_2HPO_4 và bao gồm các mẫu có kích thước hạt nhỏ. Ví dụ 19 và 20 đều được xử lý bằng K_2HPO_4 và bao gồm các mẫu có kích thước hạt nhỏ. Kết quả cho ví dụ 19 và 20 cho thấy rằng độ ổn định do xử

lý bột chất lân quang bằng dung dịch nước K_2HPO_4 cao một cách đáng ngạc nhiên ngay cả khi bột $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ có kích thước hạt sơ cấp là $3,9\mu m$.

Sự ổn định đáng ngạc nhiên có được khi xử lý chất lân quang bằng dung dịch nước K_2HPO_4 không chỉ là hiệu ứng pH. Như được chỉ ra trong Ví dụ 24, trộn bột chất lân quang với dung dịch nước của KOH đã được điều chỉnh độ pH để phù hợp với độ pH của $390\text{ mM } K_2HPO_4$ (xem ví dụ từ 17 đến 20) không dẫn đến ổn định chất lân quang. Trên thực tế, QE của ví dụ 24 chỉ là 51%, thậm chí còn thấp hơn ví dụ 14 (có tính axit với độ pH là 3,28) có QE là 73,7% và không được trộn với chất ổn định. Nói cách khác, việc điều chỉnh pH bằng KOH để thành bazơ (ví dụ 24) dẫn đến kết quả tồi tệ hơn nhiều so với việc không thêm chất ổn định (ví dụ 14). Sự sụt giảm QE đáng kể cũng được quan sát thấy trong ví dụ 23 (QE là 75,6%) khi bột chất lân quang được trộn với dung dịch nước KOH (pH 13,48) mà thích hợp với nồng độ của dung dịch K_2HPO_4 (390 mM) trong các ví dụ từ 17 đến 22 trong đó QE thấp nhất là 91,9%.

Sự giảm kết tụ

Để giảm sự kết tụ của các hạt chất lân quang, một số phương pháp xử lý đã được thử nghiệm. Mục tiêu là giảm sự kết tụ để cải thiện khả năng phân tán trong nhựa, chẳng hạn như nếu bột chất lân quang được phân tán trong phim acrylat cản quang hoặc kỹ nước, thì các chất lân quang được phân bố đồng đều. Nhiều cách kết hợp dung môi và chất hoạt động bề mặt đã được sử dụng. Các dung môi điển hình khác nhau, từ dung môi hydrocacbon không phân cực như 1-octadexen (ODE) đến isonorbonyl acrylat phân cực vừa phải đến propylen glycol monomethyl ete axetat (PGMEA) phân cực. Chất hoạt động bề mặt/chất phân tán bao gồm các chất phụ gia không ion (oleylamin, axit oleic, polyoxyetylen octyl phenyl ete (có thể được bán dưới tên Triton X-100)), anion (kali oleat) và cation (polyetylen oxit được dẫn xuất từ amoni etosulphat béo (mà có thể được bán trên thị trường với tên gọi Hypermer KD25-LQ- (MV)). Ví dụ từ 25 đến 71 có kích thước hạt thứ cấp d_{50} được đo bằng cách sử dụng tán xạ ánh sáng.

Ví dụ 25

Ví dụ 25 là đối chứng và gồm 3g bột $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ có kích thước hạt thứ cấp d_{50} bằng $15,0\mu m$. Không có dung môi hoặc chất hoạt động bề mặt/chất phân tán được thêm vào. Đối chứng này được sử dụng để xác định các giá trị của cột thứ hai của bảng 3

(Δd_{50} – ODE + quay (μm)).

Ví dụ 26

Ví dụ 26 có dung môi hữu cơ và không có chất hoạt động bề mặt, và được tạo ra bằng cách lấy 3g bột $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ từ cùng lô như ví dụ 25 và trộn với 20mL ODE là dung môi hữu cơ. Sau đó, chế phẩm thu được được lắc nhanh để trộn và quay ở tốc độ 80 vòng/phút trong 20-30 phút. Hỗn hợp thu được sau đó được lọc chân không để thu bột và rửa bằng 3x20mL axeton để loại bỏ vết dung môi. Sau khi rửa axeton, bột được làm khô trên bộ lọc không quá năm phút trước khi được thu và làm khô trong bình hút ẩm chân không ít nhất 4 giờ. Bột khô sau đó được sàng qua màn lọc 170 mesh để cải thiện độ chảy và sau đó được lưu trữ trong hộp/tủ lọc nito cho đến khi bột có thể được phân tích về sự phân bố kích thước hạt (PSD) và hiệu suất lượng tử (QE). Sau đó, kích thước hạt thứ cấp d₅₀ được so sánh với kích thước hạt đo được trong ví dụ 25 và sự khác biệt hoặc "delta" được ghi lại trong cột thứ hai của bảng 3. Δd_{50} là 1,4 μm , nên d₅₀ của ví dụ 26 nhỏ hơn 1,4 μm so với d₅₀ của ví dụ 25. Do đó, việc sử dụng ODE làm dung môi làm giảm kích thước hạt thứ cấp của mẫu.

Các ví dụ từ 27 đến 31

Các ví dụ từ 27 đến 31 được tạo ra bằng cách lấy 20 mL ODE và kết hợp với 0,3g chất hoạt động bề mặt lần lượt như được xác định trong cột đầu tiên của bảng 3, và sau đó thêm 3g bột $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ từ cùng một lô như ví dụ 25. Sau đó, chế phẩm thu được được lắc trong thời gian ngắn để trộn và quay ở tốc độ 80 vòng/phút trong từ 20 đến 30 phút. Hỗn hợp thu được sau đó được lọc chân không để thu bột và rửa bằng 3x20mL axeton để loại bỏ vết dung môi. Sau khi rửa axeton, bột được làm khô trên bộ lọc không quá năm phút trước khi được thu và làm khô trong bình hút ẩm chân không ít nhất 4 giờ. Bột khô sau đó được sàng qua màn lọc 170 mesh để cải thiện độ chảy và sau đó được lưu trữ trong hộp/tủ lọc nito cho đến khi bột có thể được phân tích về kích thước hạt thứ cấp và QE. Sau đó, các kích thước hạt thứ cấp d₅₀s được so sánh với ví dụ 25 và sự khác biệt đối với mỗi hạt, hoặc "delta" được ghi lại ở cột thứ hai của bảng 3.

Ví dụ 32

Ví dụ 32 là đối chứng và gồm 3g bột $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ có kích thước hạt thứ cấp d₅₀ bằng 33,4 μm . Không có dung môi hoặc chất hoạt động bề mặt/chất phân tán được thêm

vào. QE của ví dụ 32 là 92,8%. Đối chứng này được sử dụng để xác định các giá trị của cột thứ ba của bảng 3 (Δd_{50} – PGMEA + quay (μm)).

Ví dụ 33

Ví dụ 33 có dung môi hữu cơ và không có chất hoạt động bề mặt, và được thực hiện bằng cách lấy 3g bột $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ từ cùng một lô như ví dụ 32 và trộn với 20 mL propylen glycol monometyl ete axetat (PGMEA) là dung môi hữu cơ. Sau đó, chế phẩm thu được được lắc nhanh để trộn và quay ở tốc độ 80 vòng/phút trong từ 20 đến 30 phút. Hỗn hợp thu được sau đó được lọc chân không để thu bột và rửa bằng 3x20mL axeton để loại bỏ vết dung môi. Sau khi rửa axeton, bột được làm khô trên bộ lọc không quá năm phút trước khi được thu gom và làm khô trong bình hút ẩm chân không ít nhất 4 giờ. Bột khô sau đó được sàng qua màn lọc 170 mesh để cải thiện độ chảy và sau đó được bảo quản trong hộp/tủ lọc nito cho đến khi có thể phân tích PSD và QE. Sau đó, phân bố kích thước hạt thứ cấp d_{50} được so sánh với ví dụ 32 và sự khác biệt hoặc "delta" được ghi lại trong bảng 3, do Δd_{50} là -18,6 μm vì vậy d_{50} của ví dụ 33 nhỏ hơn 18,6 μm so với d_{50} của ví dụ 32.

Các ví dụ từ 34 đến 38

Ví dụ từ 34 đến 38 được thực hiện bằng cách lấy 20 mL PGMEA và kết hợp với 0,3g chất hoạt động bề mặt cụ thể như được xác định ở cột 1 của Bảng 3 và sau đó thêm 3g bột $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ từ cùng một lô như ví dụ 32. Sau đó, chế phẩm thu được được lắc nhanh để trộn và quay ở tốc độ 80 vòng/phút trong từ 20 đến 30 phút. Hỗn hợp thu được sau đó được lọc chân không để thu bột và rửa bằng 3x20mL axeton để loại bỏ vết dung môi. Sau khi rửa axeton, bột được làm khô trên bộ lọc không quá năm phút trước khi được thu và làm khô trong bình hút ẩm chân không ít nhất 4 giờ. Bột khô sau đó được sàng qua màn lọc 170 mesh để cải thiện độ chảy và sau đó được lưu trữ trong hộp/tủ lọc nito cho đến khi bột có thể được phân tích để xác định PSD và QE. Kích thước hạt d_{50} sau đó được so sánh với ví dụ 32 và sự khác biệt hoặc "delta" được ghi lại trong Bảng 3 ở cột 3.

Ví dụ 39

Ví dụ 39 đối chứng và bao gồm 3g bột $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ có kích thước hạt thứ cấp d_{50} là 35,2 μm . Không có dung môi hoặc chất hoạt động bề mặt/chất phân tán được

thêm vào. QE cho mẫu này được xác định là 94,1%. Ví dụ 39 là đối chứng được sử dụng kết hợp với các cột từ 4 đến 6 của Bảng 3 (lần lượt là Δd_{50} – PGMEA + siêu âm (μm); Δd_{50} – acrylat + quay (μm); Δd_{50} – acrylat + siêu âm (μm)).

Ví dụ 40

Ví dụ 40 có dung môi hữu cơ và không có chất hoạt động bề mặt, và được tạo ra bằng cách lấy 3g bột $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ từ cùng lô như Ví dụ 39 và trộn với 20 mL isonorbonyl acrylat là một dung môi hữu cơ. Sau đó, chế phẩm thu được được lắc nhanh để trộn và quay ở tốc độ 80 vòng/phút trong từ 20 đến 30 phút. Hỗn hợp thu được sau đó được lọc chân không để thu bột và rửa bằng 3x20mL axeton để loại bỏ vết dung môi. Sau khi rửa axeton, bột được làm khô trên bộ lọc không quá năm phút trước khi được thu và làm khô trong bình hút ẩm chân không ít nhất 4 giờ. Bột khô sau đó được sàng qua màn lọc 170 mesh để cải thiện độ chảy và sau đó được lưu trữ trong hộp/tủ lọc nito cho đến khi chúng có thể được phân tích để xác định PSD thứ cấp và QE. Kích thước hạt thứ cấp d50 sau đó được so sánh với ví dụ 39 và sự khác biệt hoặc "delta" được ghi lại ở cột 5 của bảng 3, do Δd_{50} là $-19,4\mu\text{m}$ vì vậy d50 của ví dụ 40 nhỏ hơn $19,4\mu\text{m}$ so với d50 của ví dụ 39.

Các ví dụ từ 41 đến 47

Các ví dụ từ 41 đến 47 được thực hiện bằng cách lấy 20 mL PGMEA (đối với các ví dụ từ 41 đến 43) hoặc 20 mL isonorbonyl acrylat (các ví dụ từ 44 đến 47) và kết hợp mỗi mẫu với 0,3g chất hoạt động bề mặt được xác định ở ba hàng cuối cùng của cột 1 của bảng 3. Sau đó, 3g bột $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ từ cùng lô như ví dụ 39 đã được thêm vào. Sau đó, chế phẩm thu được được lắc nhanh để trộn đều và được xử lý bằng bể siêu âm trong 7 phút (Ví dụ từ 41 đến 43 và 47) hoặc quay ở tốc độ 80 vòng/phút trong từ 20 đến 30 phút (Ví dụ từ 44 đến 46). Các hỗn hợp thu được sau đó được lọc chân không để thu bột và rửa bằng 3x20mL axeton để loại bỏ vết dung môi. Sau khi rửa axeton, bột được làm khô trên bộ lọc không quá năm phút trước khi được thu và làm khô trong bình hút ẩm chân không ít nhất 4 giờ. Bột khô sau đó được sàng qua màn lọc 170 mesh để cải thiện độ chảy và sau đó được lưu trữ trong hộp/tủ lọc nito cho đến khi bột có thể được phân tích để xác định PSD thứ cấp và QE. Kích thước hạt thứ cấp d50 sau đó được so sánh với ví dụ 39 và sự khác biệt hoặc "delta" được ghi lại trong Bảng 3. Ví dụ từ 41

đến 43 được ghi lại ở cột 4 (Δd_{50} – PGMEA + siêu âm (μm)), ví dụ từ 44 đến 46 được ghi lại ở cột 5 (Δd_{50} – acrylat + quay (μm)), và ví dụ 47 được ghi lại ở cột 6 (Δd_{50} – acrylat + siêu âm (μm)) của bảng 3. Kích thước hạt thứ cấp tuyệt đối d_{50} (có nghĩa là, không liên quan đến ví dụ 39) của mẫu 41 là $12,9\mu\text{m}$ và QE là 88,4%. Kích thước hạt thứ cấp tuyệt đối d_{50} (có nghĩa là, không liên quan đến ví dụ 39) của mẫu 42 là $12,0\mu\text{m}$ và QE là 94,3%. Kích thước hạt thứ cấp tuyệt đối d_{50} (tức là không liên quan đến Ví dụ 39) d_{50} của mẫu 43 là $12,5\mu\text{m}$ và QE là 94,2%.

Bảng 3: Sự giảm phân bố kích thước hạt không có siêu âm trong quá trình đo khi xử lý chất hoạt động bề mặt/chất phân tán của bột $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$.

Chất hoạt động bề mặt	Δd_{50} – ODE + quay (μm)	Δd_{50} – PGMEA + quay (μm)	Δd_{50} – PGMEA + siêu âm (μm)	Δd_{50} – acrylat + quay (μm)	Δd_{50} – acrylat + siêu âm (μm)
Không có	-1,4	-18,6		-19,4	
Axit oleic	+9,7 (tương đối)	-13,9			
Oleylamin	+6,6 (tương đối)	-18,5			
Kali oleat	-0,1	-20,3	-22,3	-21,2	-22,7
polyoxyetylen octyl phenyl ete	+4,4	-19,4	-23,2	-21,0	
PODFAE	-3,2	-18,9	-22,7	-19,2	

Như có thể thấy trong bảng 3, việc sử dụng một số dung môi nhất định có thể giúp giảm sự kết tụ. Việc sử dụng một số chất hoạt động bề mặt cũng có thể làm giảm sự kết tụ. Một số kết hợp nhất định giữa dung môi và chất hoạt động bề mặt cũng cho thấy các lợi thế. Bất kể mức độ kết tụ trong bột khởi đầu, kali oleat, polyoxyetylen octyl

phenyl ete và polyetylen oxit được dẫn xuất từ amoni etosulphat béo (PODFAE), chẳng hạn như Hypermer KD25-LQ- (MV), lần lượt là các đề xuất chất phụ gia anion, không ion và cation hàng đầu, dẫn đến kích thước hạt thứ cấp với d50 thứ cấp tuyệt đối là từ 12 đến 14 μ m (có nghĩa là không liên quan đến mẫu khác). So sánh với đối chứng được thể hiện trong Bảng 3.

Các biến thể của các ví dụ được trình bày ở trên cũng chứng tỏ các lợi thế của sáng chế. Các ví dụ từ 48 đến 51 dưới đây minh họa điều này và kết quả trong Bảng 4.

Ví dụ 48

Ví dụ này là đối chứng $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ mà không xử lý bề mặt. Nói cách khác, không KEDTA hay K_2HPO_4 , không kali oleat, không PGMEA, không chất lân quang được phủ MgF_2 , không $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$, không H_2SiF_6 .

Ví dụ 49

Ví dụ này đề cập đến việc xử lý $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ bằng dihydrat muối kali của axit etylendiamintetraaxetic (KEDTA). Dung dịch được điều chế bằng cách thêm 16,3g K_2HPO_4 , 6,4g KEDTA, 22mL H_2O_2 30% trong nước, và 480 mL H_2O được cất vào chai 1L polypropylen sao cho pH là từ khoảng 7 đến 8. Sau đó, 128g $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ đã được thêm vào và chai được quay ở tốc độ 40 vòng/phút trong 20 phút. Vật liệu sau đó được để lắng, phần nổi phía trên được gạn và hồ được lọc chân không, rửa một lần với 100 mL H_2O + 2mL H_2O_2 30%, và sau đó 5 lần với 100mL axeton trước khi làm khô trong chân không.

Cũng có thể tùy ý rửa mẫu bằng axit axetic và etanol, và làm khô mẫu trong chân không ở nhiệt độ cao lên đến 200°C. Cũng có thể tùy chọn sử dụng siêu âm thay thế/kết hợp với quay chai.

Ví dụ 50

Ví dụ này đề cập đến việc xử lý $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ bằng kali oleat trong môi trường hữu cơ. Kali oleat (7,5229g, 23,47 mmol, dạng bột nhão 40% trong nước theo khối lượng từ Sigma Aldrich, 5% theo khối lượng so với $K_2SiF_6:Mn^{4+}$) được hòa tan trong 250 mL PGMEA. Dung dịch này được thêm vào chai nhựa 1 gallon chứa 150,14g bột $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ và 250 mL PGMEA. Ba phần bổ sung 250mL PGMEA được sử dụng để rửa hộp chứa kali oleat và thêm vào chai một gallon bao gồm hỗn hợp $K_2SiF_6:Mn^{4+}/$

chất hoạt động bề mặt (PGMEA tổng = 1,25 L). Chai một gallon được đóng nắp và quay trong 30 phút. Bột chất lân quang ổn định thu được được chuyển sang phễu Buchner bằng nhựa và được tách bằng cách lọc chân không. 500mL axeton được sử dụng để rửa chai nhựa một gallon và được chuyển vào phễu Buchner để rửa chất rắn. Ba phần 500mL axeton bổ sung được sử dụng để rửa chất rắn, khuấy chất rắn trước mỗi lần rửa (tổng cộng 2L axeton), sau đó được làm khô trong không khí trong 3 phút. Bột hơi ướt được thu và làm khô trong ba ngày trong bình hút ẩm chân không và sau đó sàng qua màng lọc 170 mesh để thu được 146,77g sản phẩm $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ được xử lý chất hoạt động bề mặt.

Ví dụ 51

Ví dụ này đề cập đến chất lân quang được phủ MgF_2 . $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ (17,6992g, 64,48 mmol) được cân vào bình nhựa 60 mL sau đó thêm 40g nước khử ion có độ tinh khiết cao. Sau khi trộn, hỗn hợp hơi vẩn đục được lọc qua màng lọc 0,45 μ m. Dung dịch đã lọc được pha loãng với 40 mL H_2SiF_6 trong nước (52,8g, mật độ 1,32). Dung dịch này là dung dịch A. Cho riêng biệt 125g $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ vào cốc nhựa dung tích 2L có chứa thanh khuấy lớn. Mỗi bơm trong hai bơm được thiết lập để truyền 37,5 mL dung dịch A trong 30 phút (tổng cộng 75 mL dung dịch A) trực tiếp vào hỗn hợp phản ứng. Thêm 1,425L HF 49% trong nước bão hòa với K_2SiF_6 vào cốc chứa bột chất lân quang. Hỗn hợp được khuấy mạnh trong 30 giây (300 vòng/phút), sau đó khuấy giảm xuống 120 vòng/phút. Bắt đầu thêm dung dịch A vào hỗn hợp phản ứng khuấy qua bơm. Sau khi bổ sung xong, ngừng khuấy, tháo thanh khuấy và để yên hỗn hợp phản ứng trong 10 phút. Phần nổi phía trên được gạn và loại bỏ. Hồ ướt được trộn với 400 mL HF 49% trong nước bão hòa với K_2SiF_6 và MgF_2 . Hỗn hợp rửa được để lắng trong 10 phút và sau đó phần nổi phía trên được gạn và loại bỏ. Hồ được chuyển sang phễu Buchner bằng nhựa có gắn màng floropolyme 0,65 μ m. Dung dịch HF dư được lọc bỏ và bánh chất lân quang được rửa bằng axeton 4 lần, sử dụng tổng cộng 800mL axeton, khuấy chất rắn trước mỗi lần rửa. Sản phẩm được làm khô trong chân không trong 3 ngày và sau đó được sàng qua màng lọc 170 mesh để thu được sản phẩm cuối cùng. Kết quả thử nghiệm của các ví dụ từ 48 đến 51 được trình bày trong Bảng 4.

Bảng 4

Ví dụ	D50 (μm)	D50 US (μm)	QE tương đổi, %
48 (Đôi chứng)	26	14	105
49	20	11	106
50	14	11	105
51	19	14	104

Kích thước hạt thứ cấp D50 của các ví dụ từ 48 đến 51 được đo như sau:

1. Phép đo D50 trong Bảng 4. Được hoàn thành trên máy Horiba 950 không có siêu âm nhưng chu kỳ được đặt là 5 trong 3 phút trước khi đo. Dung môi là rượu isopropyl.
2. Các phép đo D50 US trong Bảng 4. Được hoàn thành giống như phép đo ở trên nhưng với siêu âm được đặt là 7 bên cạnh đặt chu kỳ thành 5.

Phép đo Horiba đem lại kích thước kết tụ, là kích thước của khối lượng kết tụ của các hạt cơ bản. Phép đo US đem lại kích thước kết tụ tối thiểu, có nghĩa kích thước đó là khối lượng kết tụ của các hạt cơ bản giảm đi phần nào do siêu âm.

Các ví dụ từ 48 đến 51 cho thấy rằng xử lý bề mặt và lớp phủ MgF_2 một cách đáng ngạc nhiên tạo ra kích thước hạt ít kết tụ hơn với hiệu suất lượng tử giảm ít hoặc không giảm.

Các ví dụ từ 52 đến 76 cũng cho thấy việc duy trì đồng thời hiệu suất lượng tử tốt với việc giảm sự kết tụ của các hạt, như được giải thích bên dưới.

Ví dụ 52

Ví dụ này là mẻ $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ được sử dụng trong tất cả các ví dụ từ 53 đến 76.

Ví dụ 53

Ví dụ này là mẻ đôi chứng. 4g $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ trong ví dụ 52 được đặt trong 20mL H_2O trong chai Nalgene 30 mL. Chai đã được quay trong 30 phút với tốc độ 80

vòng/phút. Sau đó, mẫu được lắng trong 20 phút, đưa vào ly tâm đến 2500 vòng/phút (khoảng 30 giây), sau đó được gạn, lọc chân không, rửa bằng axeton 3 lần, làm khô chân không và sàng qua màng lọc 170 mesh. Ví dụ 53 không chứa các chất bề mặt theo sáng chế và được so sánh với các mẫu có chất bề mặt.

Các ví dụ từ 54 đến 76

Các ví dụ từ 54 đến 76 được thực hiện như sau: 4g $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ trong ví dụ 52 được đặt trong 20 mL H_2O hoặc 20 mL K_2HPO_4 0,78M (trong nước) và 0,3g hoặc 0,6g (hoặc 0,3 mL) của chất bề mặt trong chai Nalgene 30 mL. Chai được quay trong 30 phút với tốc độ 80 vòng/phút. Sau đó, mẫu được lắng trong 20 phút, đưa vào ly tâm đến 2500 vòng/phút (khoảng 30 giây), sau đó gạn lọc, lọc chân không, rửa bằng axeton 3 lần, làm khô chân không và sàng qua màng lọc 170 mesh. Thông số cụ thể của từng ví dụ được tìm thấy trong Bảng 5 dưới đây. Polyme polyacrylat amoni trong ví dụ 73 và 74 có thể được bán dưới dạng Dispex AA 4040.

Bảng 5 dưới đây thể hiện ở cột 1 số "ví dụ", ở cột 2 chất hoạt động bề mặt hoặc "chất bề mặt" khác đã được sử dụng. Tại cột 3, có sử dụng K_2HPO_4 hay không (cột này được ghi là " K_2HPO_4 0,78M"). Nếu cột đó ghi Y, thì 20 mL K_2HPO_4 0,78M được sử dụng, nếu ghi N, thì 20mL nước được sử dụng. Cột 3 cũng có thể chỉ ra các chất phụ gia khác được thêm vào cùng với K_2HPO_4 hoặc nước, chẳng hạn như thêm 1mL dung dịch H_2O_2 trong nước 30%. Tại cột 4, được dán nhãn là "Lượng", liệt kê lượng "chất bề mặt" được sử dụng là 0,3 gam hoặc 0,3 mL. QE được thể hiện ở cột 5. ΔQE được thể hiện ở cột 6, là sự khác biệt về QE giữa các mẫu bao gồm K_2HPO_4 và mẫu không bao gồm K_2HPO_4 .

Bảng 5

Ví dụ	Chất bề mặt	K_2HPO_4 0,78M	Lượng	QE	ΔQE
54				97,6%	
55				19,8%	

Ví dụ	Chất bề mặt	K ₂ HPO ₄ 0,78M	Lượng	QE	ΔQE
56	polyoxyetylen- polyoxypropylen đồng trùng hợp khối	Y	0,3 gam	64,4	
57	polyoxyetylen- polyoxypropylen đồng trùng hợp khối	N	0,3 gam	26,9	37,5
58	polyoxyetylen- polyoxypropylen đồng trùng hợp khối	Y + 1 mL H ₂ O ₂ 30% (trong nước)	0,3 gam	93,2	
59	Thuốc tẩy polyoxyetylen (20) sorbitan monolaurat	Y	0,3 mL	90,8	
60	Thuốc tẩy polyoxyetylen (20) sorbitan monolaurat	N	0,3 mL	21,8	69,0
61	Poly(muối natri của axit acrylic)	Y	0,3 gam	87,7	
62	Poly(muối natri của axit acrylic)	N	0,3 gam	75,6	12,1
63	Kali sorbat	Y	0,3 gam	88,4	
64	Kali sorbat	N	0,3 gam	43,7	44,6
65	EDTA	Y	0,3 gam	95,9	
66	EDTA	N	0,3 gam	97,7	1,8
67	Kali monohydrat	Y	0,3 gam	78,4	
68	Kali xitrat monohydrat	N	0,3 gam	96,2	17,8
69	Natri hexametaphosphat	Y	0,3 gam	90,5	

Ví dụ	Chất bề mặt	K ₂ HPO ₄ 0,78M	Lượng	QE	ΔQE
70	Natri hexametaphosphat	N	0,3 gam	91,0	-0,5%
71	Polyvinylpyrolidon	Y	0,3 gam	83,2	
72	Polyvinylpyrolidon	N	0,3 gam	54,0	29,3
73	Amoni polyacrylat polyme	Y	0,3 mL	86,9	
74	Amoni polyacrylat polyme	N	0,3 mL	80,5	6,4
75	sorbitan monooleat	Y	0,3 gam	88,2	
76	sorbitan monooleat	Y	0,6 gam	88,1	

Như được thể hiện trong cột ΔQE, sự cải thiện giá trị QE trung bình nhờ sử dụng K₂HPO₄ đáng ngạc nhiên là 24,2%. Cũng có thể nhận thấy rằng H₂O₂ đã làm tăng QE lớn hơn 25% như được thể hiện trong ví dụ 58. Hơn nữa, nhiều chất bề mặt cũng làm tăng QE một lượng đáng kể, như được thể hiện trong bảng 5.

Các ví dụ từ 77 đến 86

Đối với các ví dụ từ 77 đến 84, 3,5g K₂SiF₆:Mn⁴⁺ được thêm vào dung dịch chứa chất bề mặt được liệt kê ở Bảng 6 trong 15 mL K₂HPO₄ 0,39M (trong nước). Chất bề mặt cũng được đề xuất với lượng được liệt kê trong Bảng 6. Các mẫu được nghiền cán trong 30 phút. Vật liệu sau đó được để lắng, phần nổi phía trên được gạn và hồ được lọc chân không, rửa một lần với 30 mL H₂O và 2 mL H₂O₂ 30%, và sau đó 5 lần với 40 mL axeton trước khi làm khô trong chân không. Các mẫu khô sau đó được sàng qua màn nylon 120 mesh. Ví dụ 86 là mẻ gốc được sử dụng cho các ví dụ từ 77 đến 85 và không phải xử lý nước. Ví dụ 85 được xử lý nước nhưng không xử lý bề mặt. Kết quả của thử nghiệm được thể hiện trong Bảng 6 với cột đầu tiên thể hiện số của ví dụ, cột thứ hai xác định chất bề mặt được sử dụng, cột thứ ba định lượng lượng chất bề mặt ("SA") được sử dụng và cột thứ tư cho biết QE của mẫu đó. Như Bảng 6 chứng minh, hiệu quả của việc xử lý nước trong ví dụ 85 đã làm giảm đáng kể QE. Tuy nhiên, việc bổ sung các chất bề mặt và K₂HPO₄ phần lớn đã làm đảo ngược các hiệu ứng QE bất lợi được thể hiện trong ví dụ 85.

Bảng 6

Ví dụ	Chất bề mặt	Lượng của SA	QE
77	Dihydrat muối kali của axit etylendiamintetraaxetic	0,2g	93,4
78	Dihydrat muối kali của axit etylendiamintetraaxetic	0,4g	95,4
79	Dihydrat muối kali của axit etylendiamintetraaxetic	0,2g	99,0
80	Kali xitrat ba bazơ monohydrat	0,2g	93,5
81	Kali xitrat ba bazơ monohydrat	0,4g	93,5
82	Kali xitrat ba bazơ monohydrat	0,2g	99,0
83	Natri hexametaphosphat	0,2g	88,7
84	Natri hexametaphosphat	0,2g	98,7
85	Không có (đối chứng)	NA	18,8
86	Không có (mẻ gốc)	NA	97

Kết quả thử nghiệm bổ sung trên các mẫu từ 77 đến 86 được cung cấp trong bảng 7 sau đây.

Bảng 7

Ví dụ	D10/50/90 (μm) không siêu âm	Biên độ không siêu âm	D10/50/90 (μm) có siêu âm	Biên độ có siêu âm	ΔD50	$\Delta\text{biên độ}$
77	6,6/9,5/13	0,67	3,7/5,1/6,6	0,57	4,4	0,11
78	8,4/14,6/26,9	1,27	6,9/9,3/12,4	0,59	5,3	0,68
79	5,1/7/9,4	0,61	3,7/5/6,5	0,56	2	0,05
80	10,2/11/37,4	2,47	5,4/7,2/9,6	0,58	3,8	1,89

Ví dụ	D10/50/90 (μm) không siêu âm	Biên độ không siêu âm	D10/50/90 (μm) có siêu âm	Biên độ có siêu âm	ΔD50	Δ biên độ
81	10,1/18,4/32,2	1,20	5,3/7,1/9,4	0,58	11,3	0,62
82	10,2/21,9/43,8	1,53	6,8/9,3/12,6	0,62	12,6	0,91
83	10,1/18,6/33,1	1,24	6,2/8,5/11,3	0,60	10,1	0,64
84	9,9/18,6/34,9	1,34	7,9/11,8/16,9	0,76	6,8	0,58
85	12,7/32,4/72,1	1,83	11/19,2/26,2	0,79	13,2	1,04
86	11,1/26,6/59,2	1,81	9/13,6/20,2	0,82	13	0,98

Trong bảng 7, cột đầu tiên là số ví dụ. Cột thứ hai thể hiện kích thước hạt thứ cấp được đo mà không có siêu âm. Cột thứ ba thể hiện biên độ không có siêu âm. Biên độ đo chiều rộng của phân bố kích thước hạt. Trong cột thứ ba, ví dụ 85 và 86, không được xử lý bằng các chất hoạt động bề mặt, cho thấy biên độ tương đối lớn. Ngoại trừ ví dụ 80, các ví dụ có chất hoạt động bề mặt cho thấy sự giảm biên độ so với ví dụ 85 và 86, có nghĩa là cho thấy sự phân tán tốt hơn và ít kết tụ hơn vì sự phân tán của kích thước hạt hẹp hơn. Trong cột thứ tư là thông tin về kích thước hạt thứ cấp với siêu âm. Trong cột thứ năm là thông tin về biên độ cho các mẫu có siêu âm. Ngay cả với siêu âm, giúp cải thiện sự phân tán và giảm sự kết tụ, các mẫu có chất bề mặt đã giảm biên độ so với các mẫu 85 và 86, điều này cho thấy sự cải thiện về độ phân tán và giảm sự kết tụ. Cột 6 cho thấy sự thay đổi trong D50 (ΔD50) giữa không siêu âm và có siêu âm. ΔD50 cũng liên quan đến mức độ phân tán và kết tụ vì ΔD50 lớn hơn có nghĩa là siêu âm có ảnh hưởng lớn hơn đến sự phân tán và kết tụ. Ví dụ 85 và 86 có ΔD50 lớn hơn tất cả các mẫu được xử lý chất bề mặt, có nghĩa là các ví dụ được xử lý bề mặt đã cải thiện sự phân tán và giảm sự kết tụ.

Các ví dụ từ 87 đến 95

Ví dụ 87

Ví dụ 87 bao gồm $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ mà không có xử lý ổn định bất kỳ và cũng không được tiếp xúc với thử nghiệm nước. Đây là đối chứng được sử dụng cùng với các ví dụ từ 88 đến 95.

Các ví dụ từ 88 đến 95

Ví dụ 88-95 được thực hiện để xác định ảnh hưởng của việc tiếp xúc với nước lỏng của $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ trong sự có mặt của $AlPO_4$. 1,2 g mẫu $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ được kết hợp lần lượt với 3,6 mL nước khử ion có độ tinh khiết cao, K_2HPO_4 0,39 M, $AlPO_4$ 0,39 M, $AlPO_4$ 0,39 M thêm vào 0,3 mL H_2O_2 30%, $AlPO_4$ 0,1 M, $AlPO_4$ 0,1 M thêm vào 0,3 mL H_2O_2 30%, $AlPO_4$ 0,6 M, và $AlPO_4$ 0,6 M thêm vào 0,3 mL H_2O_2 30%. Tất cả các mẫu được lắc trong thời gian ngắn để trộn và quay ở tốc độ 40 vòng/phút trong 1 giờ. Độ pH của mỗi mẫu được ghi lại và sau đó mỗi mẫu được lọc và rửa ba lần bằng axeton (tổng cộng 50 mL). Bánh lọc được thu và làm khô chân không trong bình hút ẩm qua đêm. Nước khử ion có độ tinh khiết cao sau đó được thêm vào bột được tách với tỷ lệ 1g bột: 3g nước trong chai nhựa mới. Các mẫu này được lắc một thời gian ngắn để trộn và quay ở tốc độ 40 vòng/phút trong 1 giờ. Mỗi mẫu được lọc và rửa ba lần bằng axeton (tổng cộng 50 mL) và các bánh lọc được thu và làm khô trong chân không trong bình hút ẩm qua đêm. Kết quả được thể hiện trong Bảng 8 dưới đây.

Bảng 8

Ví dụ	Mô tả	pH sau quay	QE	QE giảm
87	1,2g PFS	N/A	102,5%	N/A
88	1,2g PFS+3,6mL nước khử ion có độ tinh khiết cao	2,87	39,4%	63,1%
89	1,2g PFS+3,6mL K_2HPO_4 0,39M	7,76	99,7%	2,8%
90	1,2g PFS+3,6mL $AlPO_4$ 0,39 M	1,68	99,3%	3,2%

Ví dụ	Mô tả	pH sau quay	QE	QE giảm
91	1,2g PFS+3,6mL AlPO ₄ 0,39M +0,3mL H ₂ O ₂ 30%	1,34	86,1%	16,4%
92	1,2g PFS+3,6mL AlPO ₄ 0,1M	1,60	64,5%	38,0%
93	1,2g PFS+3,6mL + AlPO ₄ 0,1M + 0,3 mL H ₂ O ₂ 30%	1,38	75,6%	26,9%
94	1,2g PFS+3,6mL +AlPO ₄ 0,6M	1,08	99,8%	2,7%
95	1,2g PFS+3,6mL+ AlPO ₄ 0,6M + 0,3 mL H ₂ O ₂ 30%	1,21	98,1%	4,4%

Các kết quả trên phù hợp với các ví dụ khác trong đó xử lý K₂SiF₆:Mn⁴⁺ với nước làm giảm QE rất nhiều và xử lý với K₂HPO₄ cải thiện đáng kể QE. ΔQE là sự khác biệt giữa đối chứng (Ví dụ 87) và các mẫu còn lại của các ví dụ (Ví dụ từ 88 đến 95). Rõ ràng từ dữ liệu trên, sự giảm QE khi chỉ sử dụng nước (Ví dụ 88) là 63,1%. Đáng ngạc nhiên là tất cả các ví dụ khác đều có sự giảm QE nhỏ hơn nhiều. Sự giảm lớn nhất là 38,0%, vẫn nhỏ hơn nhiều so với mức thất thoát QE quan sát được trong ví dụ 88. Điều này càng chứng tỏ tác dụng của sáng chế trong việc ổn định chất lân quang chống lại các tác động có hại của nước. Trong khi tiếp xúc với K₂HPO₄ dẫn đến giá trị QE tốt hơn AlPO₄, việc xử lý cả bằng AlPO₄ và H₂O₂ dẫn đến hiệu suất tương tự như bằng một mình K₂HPO₄. Tuy nhiên, AlPO₄ ở nồng độ 0,39M và 0,6M cho ra giá trị QE rất tốt ngay cả khi không có H₂O₂.

Các ví dụ từ 96 đến 100

Các ví dụ từ 96 đến 100 đề cập đến việc cải thiện độ bền của chất lân quang đối với nước lỏng và hơi nước khi xử lý bằng MgF₂ có và không xử lý kali hydro phosphat.

Bột chất lân quang khởi đầu $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ có kích thước hạt thứ cấp d_{50} trung bình là $12,3\mu m$ được xác định bằng tán xạ ánh sáng.

Ví dụ 96

1g chất lân quang khởi đầu $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ được trộn với 3g nước khử ion trong chai nhựa 15 mL. Hỗn hợp được lắc bằng tay trong 15 giây và sau đó quay với tốc độ 40 vòng/phút trong 1 giờ. Hỗn hợp được lọc trên giấy lọc Whatman # 4 và rửa 4 lần với tổng cộng 100 mL axeton. Bột được làm khô trong chân không trong 3 ngày.

Ví dụ 97

5g chất lân quang ban đầu trong ví dụ 96 được phủ bằng MgF_2 bằng cách sử dụng lượng tiền chất $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ tạo ra MgF_2 với lượng 1% theo khối lượng so với chất lân quang khởi đầu, theo quy trình được xác định trong ví dụ 51. 1g của chất lân quang phủ được trộn với 3g nước khử ion trong chai nhựa 15 mL. Hỗn hợp được lắc bằng tay trong 15 giây và sau đó quay với tốc độ 40 vòng/phút trong 1 giờ. Hỗn hợp được lọc trên giấy lọc Whatman # 4 và rửa 4 lần với tổng cộng 100 mL axeton. Bột được làm khô trong chân không trong 3 ngày.

Ví dụ 98

5g chất lân quang khởi đầu trong ví dụ 96 được phủ bằng MgF_2 bằng cách sử dụng lượng tiền chất $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ tạo ra MgF_2 với lượng 1% theo khối lượng so với chất lân quang khởi đầu, theo quy trình được xác định trong ví dụ 51. Sau khi dung dịch HF dư được lọc bỏ khỏi sản phẩm và rửa hai lần bằng axeton, phần bánh bán khô được chuyển trở lại cốc phản ứng. Thêm 30 mL K_2HPO_4 0,39M vào chất rắn này. Hỗn hợp được trộn ở tốc độ 140 vòng/phút trong 2 phút. Hồ được chuyển sang phễu Buchner bằng nhựa mới có gắn màng giấy $0,7\mu m$ (Whatman GF/F). Dung dịch nước được lọc bỏ. Chất rắn được rửa bằng axeton 4X và sau đó làm khô trong chân không. Sau đó 1g chất lân quang được phủ này được xử lý bằng K_2HPO_4 được trộn với 3g nước khử ion trong chai nhựa 15 mL. Hỗn hợp được lắc bằng tay trong 15 giây và sau đó quay với tốc độ 40 vòng/phút trong 1 giờ. Hỗn hợp được lọc trên giấy lọc Whatman # 4 và rửa 4 lần với tổng cộng 100 mL axeton. Bột được làm khô trong chân không trong 3 ngày.

Ví dụ 99

5g chất lân quang khởi đầu trong ví dụ 96 được phủ bằng MgF_2 bằng cách sử dụng lượng tiền chất $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ tạo ra MgF_2 với lượng 5% theo khối lượng so với chất lân quang khởi đầu, theo quy trình được xác định trong Ví dụ 51. 1g chất lân quang khởi đầu được trộn với 3g nước khử ion trong chai nhựa 15 mL. Hỗn hợp được lắc bằng tay trong 15 giây và sau đó quay với tốc độ 40 vòng/phút trong 1 giờ. Hỗn hợp được lọc trên giấy lọc Whatman #4 và rửa 4 lần với tổng cộng 100 mL axeton. Bột được làm khô trong chân không trong 3 ngày.

Ví dụ 100

5g chất lân quang ban đầu trong ví dụ 96 được phủ bằng MgF_2 bằng cách sử dụng lượng tiền chất $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ tạo ra MgF_2 với lượng 5% theo khối lượng so với chất lân quang khởi đầu, theo quy trình được xác định trong ví dụ 51. Sau khi dung dịch HF dư được lọc bỏ khỏi sản phẩm và rửa hai lần bằng axeton, phần bánh bán khô được chuyển trở lại cốc phản ứng. Thêm 30 mL K_2HPO_4 0,39M vào chất rắn này. Hỗn hợp được trộn ở tốc độ 140 vòng/phút trong 2 phút. Hồ được chuyển sang phễu Buchner bằng nhựa mới có gắn màng giấy 0,7 μ m (Whatman GF/F). Dung dịch nước được lọc bỏ. Chất rắn được rửa bằng axeton 4X và sau đó làm khô trong chân không. Sau đó 1g chất lân quang được phủ này được xử lý bằng K_2HPO_4 được trộn với 3g nước khử ion trong chai nhựa 15 mL. Hỗn hợp được lắc bằng tay trong 15 giây và sau đó quay với tốc độ 40 vòng/phút trong 1 giờ. Hỗn hợp được lọc trên giấy lọc Whatman # 4 và rửa 4 lần với tổng cộng 100 mL axeton. Bột được làm khô trong chân không trong 3 ngày.

Sau khi trộn chất lân quang khởi đầu trong nước trong 1 giờ, QE giảm từ 99,9% xuống 16,8% như trong bảng 9 (ví dụ 96). Để so sánh, chất lân quang được phủ ở mức MgF_2 1% chỉ giảm xuống 77,6% (Ví dụ 97), và chất lân quang được phủ ở mức MgF_2 5% chỉ giảm xuống 93,3% (Ví dụ 99). Việc kết hợp xử lý chất lân quang phủ MgF_2 với K_2HPO_4 trong nước, bằng cách chỉ cần trộn sản phẩm được phủ MgF_2 với K_2HPO_4 0,39M trong 2 phút, dẫn đến việc bảo toàn QE thậm chí đáng kể hơn khi tiếp xúc với nước lỏng. Khi chất lân quang được phủ với MgF_2 ở mức 1% và sau đó trộn với K_2HPO_4 trong nước, QE chỉ giảm 1,3% khi trộn với nước tinh khiết trong một giờ. Dữ liệu trong Bảng 9 cũng cho thấy sự giảm QE liên quan đến việc tiếp xúc với độ ẩm tương đối 85% ở 85°C trong 100 giờ với các hạt chất lân quang được phủ MgF_2 ít hơn nhiều so với chất

lân quang khởi đầu. Sự giảm QE khi tiếp xúc với độ ẩm còn giảm hơn nữa khi xử lý chất lân quang phủ MgF_2 bằng dung dịch nước K_2HPO_4 .

Bảng 9

Ví dụ	Kích thước hạt thứ cấp (μm)	QE trước khi trộn H_2O	QE sau khi trộn H_2O trong một giờ	HTHH QE giảm sau 100h
96	12,3	99,9%	16,8%	43,6%
97	8,8	99,5%	77,6%	30,3%
98	9,9	99,8%	98,5%	16,7%
99	10,8	99,6%	93,3%	19,4%
100	9,7	99,0%	99,7%	16,9%

Như được trình bày trong Bảng 9, việc phủ chất lân quang bằng MgF_2 có và không qua xử lý tiếp theo bằng K_2HPO_4 trong nước có ba lợi ích: tăng cường khả năng phân tán, tăng cường độ bền đối với nước lỏng và tăng cường độ bền chống lại độ ẩm ở nhiệt độ cao. Các tác dụng này vẫn được tăng cường trong các chế phẩm theo sáng chế, trong đó chất lân quang phủ MgF_2 sau đó được xử lý bằng K_2HPO_4 trong nước.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình điều chế chất lân quang pha tạp Mn^{4+} ổn định ở dạng rắn bao gồm bước kết hợp a) dung dịch bao gồm ít nhất một chất được chọn từ nhóm bao gồm: K_2HPO_4 , nhôm phosphat, axit oxalic, hoặc sự kết hợp của chúng, và theo tùy chọn, chất hoạt động bề mặt hoặc chất tạo chelat, với b) chất lân quang pha tạp Mn^{4+} có công thức I ở dạng rắn;



và tách chất lân quang pha tạp Mn^{4+} ổn định ở dạng rắn; trong đó

A là Li, Na, K, Rb, Cs, hoặc sự kết hợp của chúng;

M là Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Al, Ga, In, Sc, Y, La, Nb, Ta, Bi, Gd, hoặc sự kết hợp của chúng;

x là giá trị tuyệt đối của điện tích của ion $[MF_y]$;

y là 5, 6 hoặc 7.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó quy trình còn bao gồm, trước khi kết hợp với ít nhất một chất, cho chất lân quang pha tạp Mn^{4+} có công thức I tiếp xúc với chất oxy hóa chứa flo ở dạng khí ở nhiệt độ cao, để tạo thành sản phẩm chất lân quang.

3. Quy trình theo điểm 1, trong đó

M là Si, Ge, Ti, hoặc sự kết hợp của chúng;

A là Na, K, hoặc sự kết hợp của chúng.

4. Quy trình theo điểm 1, trong đó chất lân quang có công thức I là $K_2SiF_6:Mn^{4+}$.

5. Quy trình theo điểm 1, trong đó ít nhất một chất đã nêu bao gồm K_2HPO_4 .

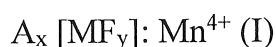
6. Quy trình theo điểm 1, trong đó ít nhất một chất đã nêu bao gồm chất hoạt động bề mặt và K_2HPO_4 .

7. Quy trình theo điểm 1, trong đó dung dịch là nước và bao gồm thêm H_2O_2 .

8. Quy trình theo điểm 1, trong đó dung dịch này bao gồm thêm ít nhất một dung môi được chọn từ nhóm bao gồm: 1-octadexen, isonorbonyl acrylat, nước, và propylen glycol monometyl ete axetat.

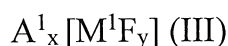
9. Quy trình theo điểm 6, trong đó chất hoạt động bề mặt bao gồm ít nhất một chất được chọn từ nhóm bao gồm: polyoxyetylen octyl phenyl ete, kali oleat, polyoxyetylen-polyoxypropylen đồng trùng hợp khối; polyoxyetylen (20) sorbitan monolaurat, poly(muối natri của axit acrylic) và kali sorbat.

10. Quy trình điều chế chất lân quang pha tạp Mn^{4+} ổn định ở dạng rắn bao gồm bước kết hợp a) dung dịch bao gồm ít nhất một chất được chọn từ nhóm bao gồm: K_2HPO_4 , nhôm phosphat, axit oxalic, axit phosphoric, hoặc sự kết hợp của chúng, và theo tùy chọn, chất hoạt động bề mặt hoặc chất tạo chelat, với b) chất lân quang pha tạp Mn^{4+} có công thức I ở dạng rắn;



và tách chất lân quang pha tạp Mn^{4+} ổn định ở dạng rắn; trong đó A là Li, Na, K, Rb, Cs, hoặc sự kết hợp của chúng; M là Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Al, Ga, In, Sc, Y, La, Nb, Ta, Bi, Gd, hoặc sự kết hợp của chúng; x là giá trị tuyệt đối của điện tích của ion $[MF_y]$; y là 5, 6 hoặc 7,

trong đó chất lân quang pha tạp Mn^{4+} có công thức I bao gồm lõi chứa chất lân quang có công thức I và lớp phủ composit không chứa mangan được bố trí trên lõi, lớp phủ composit không chứa mangan bao gồm hợp chất có công thức III và florua kim loại được chọn từ nhóm bao gồm canxi florua, stronti florua, magie florua, ytri florua, scandi florua, lantan florua, và sự kết hợp của chúng,



trong đó A^1 là H, Li, Na, K, Rb, Cs, hoặc sự kết hợp của chúng; M^1 là Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Al, Ga, In, Sc, Y, La, Nb, Ta, Bi, Gd, hoặc sự kết hợp của chúng; x là giá trị tuyệt đối của điện tích của ion $[M^1F_y]$; và y là 5, 6 hoặc 7.

11. Chế phẩm chất lân quang bao gồm a) ít nhất một chất được chọn từ nhóm bao gồm: K_2HPO_4 , nhôm phosphat, axit oxalic, hoặc sự kết hợp của chúng và b) chất lân quang pha tạp Mn^{4+} có công thức I:



trong đó

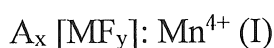
A là Li, Na, K, Rb, Cs, hoặc sự kết hợp của chúng; M là Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Al, Ga, In, Sc, Y, La, Nb, Ta, Bi, Gd, hoặc kết hợp của chúng; x là giá trị tuyệt đối của điện tích của ion $[MF_y]$; y là 5, 6 hoặc 7.

12. Chế phẩm theo điểm 11, trong đó M là Si, Ge, Ti, hoặc sự kết hợp của chúng; A là Na, K hoặc sự kết hợp của chúng.

13. Chế phẩm theo điểm 11, trong đó chất lân quang có công thức I là $K_2SiF_6: Mn^{4+}$.

14. Chế phẩm theo điểm 11, trong đó chất đã nêu bao gồm K_2HPO_4 và magie florua.

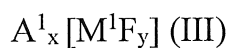
15. Chế phẩm chất lân quang bao gồm a) ít nhất một chất được chọn từ nhóm bao gồm: K_2HPO_4 , nhôm phosphat, axit oxalic, axit phosphoric, hoặc sự kết hợp của chúng và b) chất lân quang pha tạp Mn^{4+} có công thức I:



trong đó

A là Li, Na, K, Rb, Cs, hoặc sự kết hợp của chúng; M là Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Al, Ga, In, Sc, Y, La, Nb, Ta, Bi, Gd, hoặc sự kết hợp của chúng; x là giá trị tuyệt đối của điện tích của ion $[MF_y]$; y là 5, 6 hoặc 7,

trong đó chất lân quang pha tạp Mn^{4+} có công thức I bao gồm lõi chứa chất lân quang có công thức I và lớp phủ composit không chứa mangan được bố trí trên lõi, lớp phủ composit không chứa mangan bao gồm hợp chất có công thức III và florua kim loại được chọn từ nhóm bao gồm canxi florua, stronti florua, magie florua, ytri florua, scandi florua, lantan florua, và sự kết hợp của chúng,



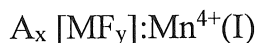
trong đó A^1 là H, Li, Na, K, Rb, Cs, hoặc sự kết hợp của chúng; M^1 là Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Al, Ga, In, Sc, Y, La, Nb, Ta, Bi, Gd, hoặc sự kết hợp của chúng; x là giá trị tuyệt đối của điện tích của ion $[M^1F_y]$; và y là 5, 6 hoặc 7.

16. Thiết bị hiển thị bao gồm chất lân quang pha tạp Mn^{4+} ổn định được tạo ra bởi quy trình theo điểm 1.

17. Thiết bị hiển thị theo điểm 16, trong đó thiết bị hiển thị bao gồm tivi, màn hình máy tính, điện thoại di động hoặc điện thoại thông thường, khung ảnh kỹ thuật số, máy tính bảng, màn hình ô tô, máy đọc sách điện tử, từ điển điện tử, máy ảnh kỹ thuật số, bàn phím điện tử hoặc thiết bị chơi trò chơi.

18. Thiết bị chiếu sáng bao gồm chất lân quang pha tạp Mn^{4+} ổn định được tạo ra bởi quy trình theo điểm 1.

19. Chế phẩm chất lân quang bao gồm các hạt chất lân quang và bao gồm, trên bề mặt của các hạt chất lân quang, ít nhất một chế phẩm bề mặt được chọn từ nhóm bao gồm: 1) chế phẩm bao gồm gốc chứa phospho và gốc chứa cacbon; 2) chế phẩm bao gồm gốc chứa phospho và florua kim loại; 3) chế phẩm bao gồm gốc chứa phospho và gốc chứa cacbon và florua kim loại; và 4) chế phẩm bao gồm gốc chứa phospho không chứa hợp chất alkyl phosphat, trong đó hạt chất lân quang bao gồm chất lân quang pha tạp Mn^{4+} có công thức I:



trong đó

A là Li, Na, K, Rb, Cs, hoặc sự kết hợp của chúng; M là Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Al, Ga, In, Sc, Y, La, Nb, Ta, Bi, Gd, hoặc sự kết hợp của chúng; x là giá trị tuyệt đối của điện tích của ion $[MF_y]$; y bằng 5, 6 hoặc 7 và

trong đó kích thước hạt D_{50} của các hạt chất lân quang trước khi xử lý siêu âm huyền phù chứa các hạt này không lớn hơn $30\mu m$ và kích thước hạt D_{50} của các hạt chất lân quang sau khi xử lý siêu âm không lớn hơn $20\mu m$.

20. Chế phẩm chất lân quang theo điểm 19, trong đó florua kim loại bao gồm magie florua.

21. Chế phẩm chất lân quang theo điểm 19, trong đó gốc chứa phospho bao gồm gốc phosphat.

22. Chế phẩm chất lân quang theo điểm 19, trong đó gốc chứa cacbon bao gồm ít nhất một chất được chọn từ nhóm gồm: axit etylendiamintetraaxetic, polyoxyetylen octyl phenyl ete, kali oleat, polyoxyetylen-polyoxypropylen đồng trùng hợp khối,

polyoxyetylen (20) sorbitan monolaurat, poly(muối natri của axit acrylic), kali sorbat, và dẫn xuất hoặc muối của chúng.

23. Chế phẩm chất lân quang theo điểm 19, trong đó hạt chất lân quang thể hiện: A) hiệu suất lượng tử sau khi tiếp xúc với nước lỏng trong một giờ ở nhiệt độ phòng bằng từ 50% đến 100% hiệu suất lượng tử được thể hiện trước khi tiếp xúc với nước hoặc B) sự mất hiệu suất lượng tử khi tiếp xúc với độ ẩm tương đối 85% ở 85 độ C trong 100 giờ là ít hơn 40%.

24. Thiết bị hiển thị chứa chế phẩm chất lân quang theo điểm 19.

25. Linh kiện điốt phát quang (light emitting diode – LED) được ghép nối về mặt bức xạ với và/hoặc chứa chế phẩm chất lân quang theo điểm 19.

26. Linh kiện điốt phát quang theo điểm 25, trong đó linh kiện điốt phát quang là LED nhỏ hoặc LED siêu nhỏ (micro LED).

27. Linh kiện điốt phát quang theo điểm 25, trong đó a) linh kiện điốt phát quang bao gồm chip LED mà trên đó chế phẩm chất lân quang được lắng đọng và/hoặc b) chế phẩm này ở dạng phim.

28. Tivi bao gồm thiết bị hiển thị theo điểm 24.

29. Điện thoại thông minh bao gồm thiết bị hiển thị theo điểm 24.

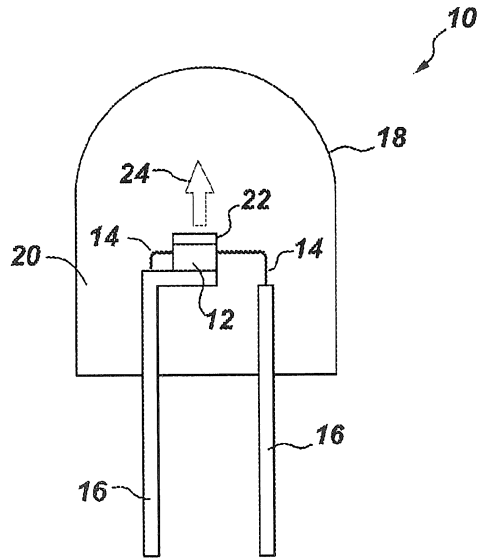
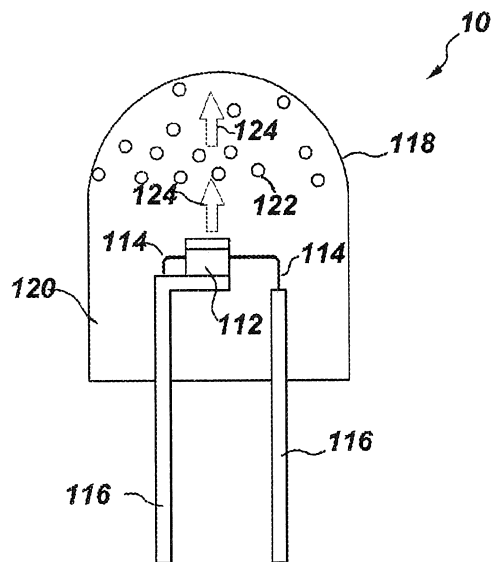
30. Màn hình máy tính bao gồm thiết bị hiển thị theo điểm 24.

31. Máy tính bảng bao gồm thiết bị hiển thị theo điểm 24.

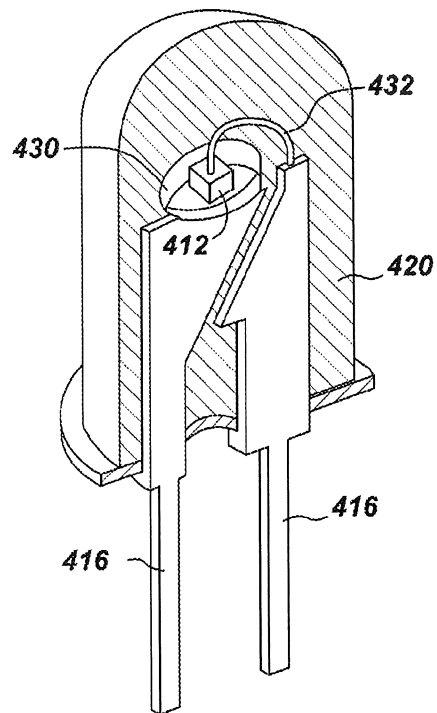
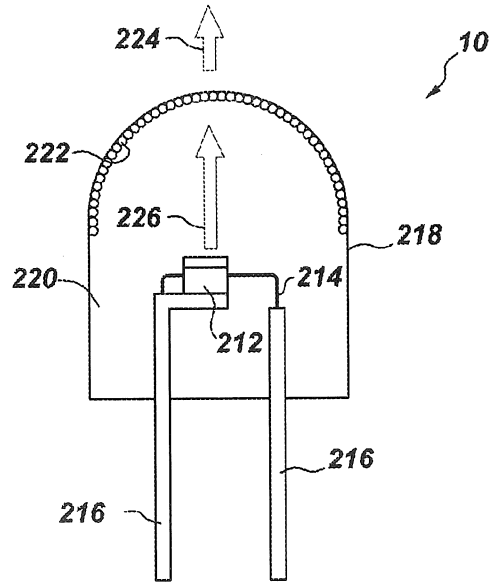
32. Linh kiện điốt phát quang theo điểm 27, trong đó b) chế phẩm này ở dạng phim, linh kiện điốt phát quang này bao gồm nguồn sáng bán dẫn và phim này ở xa nguồn sáng bán dẫn.

33. Linh kiện điốt phát quang theo điểm 27, trong đó b) chế phẩm này ở dạng phim và phim này còn bao gồm vật liệu chắn lượng tử.

1/4

*Fig. 1**Fig. 2*

2/4



3/4

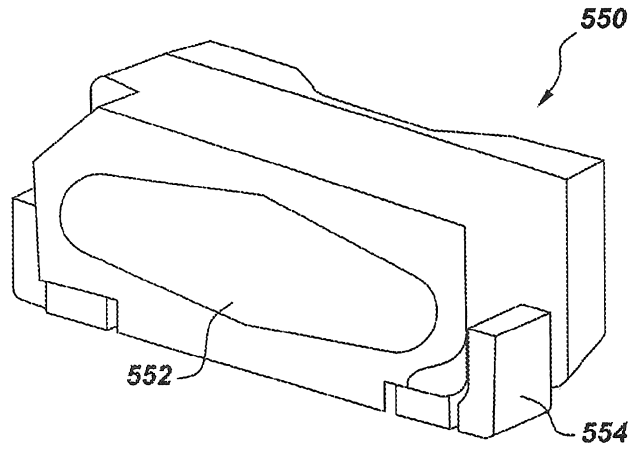


Fig. 5

4/4

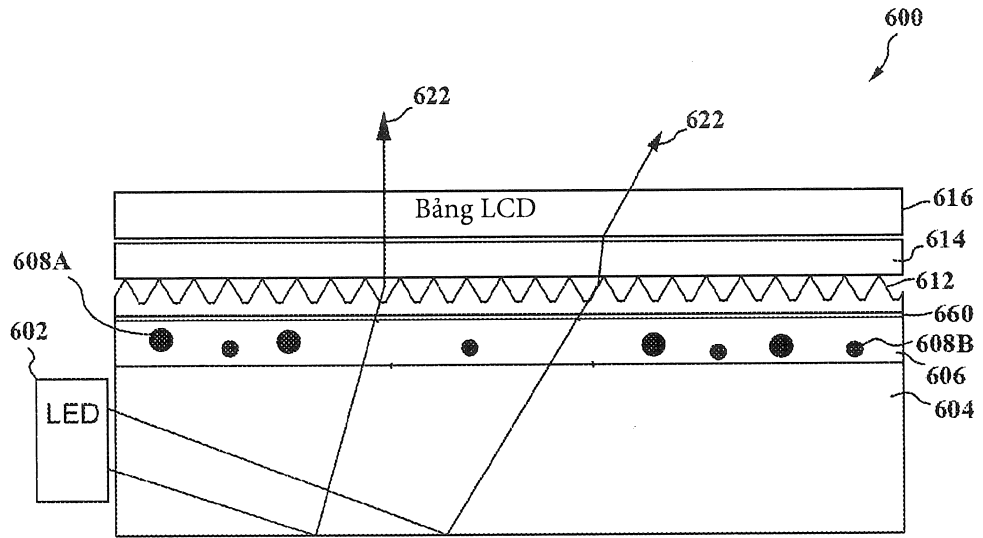


Fig. 6

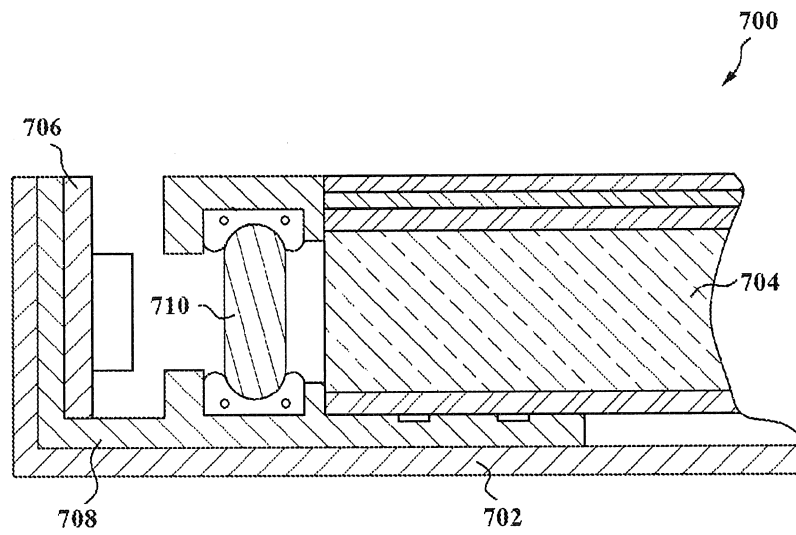


Fig. 7