



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

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

(11) 
1-0021430

(51)⁷ **C03C 3/15, G02B 6/00**

(13) **B**

(21) 1-2015-02938

(22) 12.08.2015

(45) 26.08.2019 377

(43) 26.10.2015 331

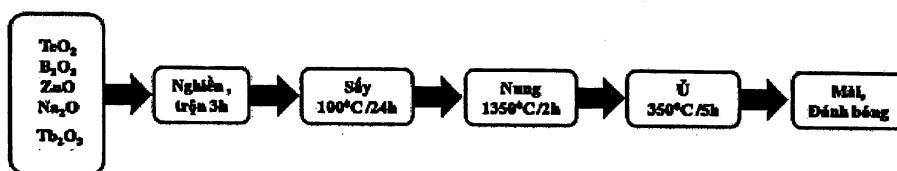
(73) **VIỆN KHOA HỌC VẬT LIỆU - VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM (VN)**

18 Hoàng Quốc Việt, quận Cầu Giấy, thành phố Hà Nội

(72) Phan Tiến Dũng (VN), Trần Thị Hồng (VN)

(54) **VẬT LIỆU THỦY TINH BORAT TELURIT ĐƯỢC PHA TẠP TB³⁺ DÙNG ĐỂ CHẾ TẠO ĐIÔT PHÁT QUANG ÁNH SÁNG XANH LÁ CÂY**

(57) Sáng chế đề cập đến vật liệu thủy tinh borat telurit được pha tạp Tb³⁺ dùng để chế tạo điôt phát quang ánh sáng xanh lá cây có thành phần như sau: TeO₂ với lượng 49% mol, B₂O₃ với lượng 30% mol, ZnO với lượng 10% mol, Na₂O với lượng 10% mol, và Tb₂O₃ với lượng 1% mol. Vật liệu thủy tinh borat telurit được pha tạp Tb³⁺ có khả năng phát quang màu xanh lá cây theo sáng chế được sử dụng làm vật liệu phát quang mới, ứng dụng trong chế tạo LED ánh sáng xanh lá cây, chế tạo các linh kiện quang học.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến vật liệu thủy tinh borat telurit được pha tạp Tb^{3+} để chế tạo điốt phát quang (LED) ánh sáng xanh lá cây.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Đã biết đến thủy tinh pha tạp nguyên tố đất hiếm đã và đang được nghiên cứu rộng rãi với sự quan tâm rất lớn do các ứng dụng tiềm năng của chúng trong các lĩnh vực thông tin quang, vật liệu quang học hay chế tạo các vật liệu làm điốt phát quang, v.v.. Trong số các loại thủy tinh này thì thủy tinh borat telurit thể hiện những tính chất đặc biệt như có sự ổn định cơ, bền hóa và đặc biệt trong suốt trong vùng nhìn thấy. Hơn nữa vật liệu này có năng lượng phonon thấp. Chính nhờ những ưu điểm này mà thủy tinh borat telurit trở thành vật liệu lý tưởng để pha tạp các nguyên tố đất hiếm.

Đã biết bài báo “Judd Ofelt analysis and optical properties of Eu^{3+} doped tellurite glass” của các tác giả Trần Thị Hồng, Phan Tiến Dũng và Vũ Xuân Quang trên tạp chí Communications in Physics, Vol 24, bài báo “Investigation on structure and optical properties of Er^{3+} , Eu^{3+} single-doped $Na_2O-ZnO-B_2O_3-TeO_2$ glasses” của tác giả Yanmin Yang và các đồng tác giả trên tạp chí Optical Materials vol.31 và bài báo “Influence of Er^{3+} dopants on optical properties of Boro-Tellurite glass” của tác giả Zahra Ashur và các đồng tác giả trên tạp chí Advanced Materials Research Vol.895 đã nghiên cứu về ảnh hưởng của việc pha tạp Er^{3+} tới cấu trúc và các tính chất quang của thủy tinh borat telurit ở các thành phần thủy tinh khác nhau. Các bài báo này đã chỉ ra rằng, việc pha tạp Eu^{3+} tạo ra khả năng phát ra ánh sáng đơn sắc trong vùng màu đỏ cho thủy tinh và thành phần của thủy tinh có ảnh hưởng lớn đến tính chất quang học của thủy tinh thu được. Tuy nhiên, các bài báo này mới chỉ tập trung nghiên cứu ảnh hưởng của việc pha tạp nguyên tố đất hiếm Er^{3+} tới tính chất quang của thủy tinh borat

telurit trong vùng ánh sáng màu đỏ, mà chưa có các nghiên cứu trong các ánh sáng đơn sắc khác, vì vậy việc tìm ra các vật liệu thủy tinh borat telurit với các ánh sáng đơn sắc khác nhằm ứng dụng trong lĩnh vực điốt phát quang vẫn đang là nhu cầu cấp thiết trong lĩnh vực này.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất vật liệu thủy tinh borat telurit được pha tạp có thể phát ra ánh sáng đơn sắc trong vùng ánh sáng xanh lá cây. Một mục đích khác nữa của sáng chế là đề xuất quy trình chế tạo vật liệu thủy tinh borat telurit có khả năng phát ra ánh sáng nằm trong vùng ánh sáng xanh lá cây này.

Để đạt được mục đích nêu trên, sáng chế đề xuất việc pha tạp Tb^{3+} vào nền mạng của thủy tinh borat telurit và đề xuất thành phần thích hợp của thủy tinh để có thể pha tạp được Tb^{3+} vào cấu trúc nền thủy tinh này nhằm tạo ra thủy tinh có khả năng phát ra ánh sáng đơn sắc màu xanh lá cây dùng trong các ứng dụng cho điốt phát quang. Cụ thể, sáng chế đề xuất thành phần thủy tinh borat telurit được pha tạp Tb^{3+} theo tỷ lệ như sau: TeO_2 với lượng 49% mol, B_2O_3 với lượng 30% mol, ZnO với lượng 10% mol, Na_2O với lượng 10% mol, và Tb_2O_3 với lượng 1% mol.

Theo một khía cạnh khác, sáng chế đề xuất quy trình chế tạo vật liệu borat telurit được pha tạp bằng phương pháp nóng chảy bao gồm các bước sau:

- bước 1: chuẩn bị nguyên liệu, bao gồm các oxit TeO_2 , B_2O_3 , Na_2O , ZnO , Tb_2O_3 ;
- bước 2: trộn và nghiền hỗn hợp các oxit TeO_2 , B_2O_3 , Na_2O , ZnO , Tb_2O_3 theo tỷ lệ TeO_2 với lượng 49% mol, B_2O_3 với lượng 30% mol, ZnO với lượng 10% mol, Na_2O với lượng 10% mol, và Tb_2O_3 với lượng 1% mol ở nhiệt độ phòng trong môi trường không khí trong thời gian là 3 giờ;
- bước 3: sấy hỗn hợp TeO_2 , B_2O_3 , Na_2O , ZnO , Tb_2O_3 ở nhiệt độ $100^{\circ}C$ trong thời gian 24 giờ;
- bước 4: nung hỗn hợp TeO_2 , B_2O_3 , Na_2O , ZnO , Tb_2O_3 ở nhiệt độ $1350^{\circ}C$ trong thời gian 2 giờ với tốc độ gia nhiệt $10^{\circ}C/\text{phút}$ để thu được thủy tinh;

- bước 5: ủ thủy tinh thu được từ bước trên ở nhiệt độ 350°C trong thời gian 5 giờ; và

- bước 6: mài và đánh bóng thủy tinh TeO_2 , B_2O_3 , Na_2O , ZnO , Tb_2O_3 thu được ở bước 5.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1: Quy trình chế tạo vật liệu thủy tinh borat telurit được pha tạp Tb^{3+} .

Hình 2: Tọa độ màu của thủy tinh borat telurit được pha tạp Tb^{3+} .

Mô tả chi tiết sáng chế

Sau đây, sáng chế sẽ được mô tả một cách chi tiết hơn có dựa vào các hình vẽ.

Theo sáng chế, thành phần của thủy tinh borat telurit được pha tạp Tb^{3+} bao gồm các thành phần sau: TeO_2 , B_2O_3 , ZnO , Na_2O , và Tb_2O_3 . Trong đó, thành phần của thủy tinh theo sáng chế bao gồm hai thành phần chính là:

- i) thành phần tạo nền mạng bao gồm TeO_2 và B_2O_3 ; và
- ii) thành phần biến đổi mạng bao gồm ZnO , Na_2O , và Tb_2O_3 .

Trong số các chất tạo nền mạng thủy tinh vô cơ thì oxit borat được quan tâm nhiều do có các đặc tính đặc biệt như: độ trong suốt cao, điểm nóng chảy thấp, độ ổn định nhiệt cao và khả năng phân tán ion đất hiếm cao. Tuy nhiên, thủy tinh borat lại có năng lượng phonon lớn (khoảng 1300 đến 1500 cm^{-1}), dẫn đến quá trình phục hồi đa phonon xảy ra mạnh. Mặt khác thủy tinh này có chiết suất và tính chất thay đổi theo thời gian do tính chất ngậm nước cao. Vì vậy, chúng sẽ bị già hóa nhanh trong môi trường. Để khắc phục các nhược điểm nêu trên, các tác giả sáng chế đã kết hợp oxit kim loại nặng TeO_2 vào nền mạng B_2O_3 để tạo ra thủy tinh phức có độ bền cơ học tốt, sức bền hóa học cao, chiết suất và hiệu suất phát quang cao. Đặc biệt, TeO_2 có năng lượng phát phonon cỡ 750 cm^{-1} nên việc kết hợp oxit này vào thủy tinh borat sẽ làm giảm đáng kể năng lượng phonon của thủy tinh, giảm thiểu quá trình phục hồi đa phonon giữa các mức năng lượng vốn rất gần nhau của các ion đất hiếm được pha tạp vào trong nền mạng thủy tinh, do đó làm tăng hiệu suất phát quang của vật liệu thủy tinh.

Các tác giả sáng chế đã tiến hành nhiều nghiên cứu sâu rộng và phát hiện ra rằng, bằng cách đưa đồng thời các chất làm biến đổi mạng là các oxit kim loại ZnO, Na₂O và Tb₂O₃ vào nền mạng thủy tinh borat telurit sẽ tạo ra sự thay đổi về cách sắp xếp các nguyên tử trong mạng thủy tinh borat telurit, tạo ra các biến đổi và khuyết tật của mạng trong mạng thủy tinh. Các biến đổi và khuyết tật mạng này đóng vai trò là các trung tâm truyền năng lượng từ các tâm khuyết tật mạng thủy tinh borat telurit sang ion Tb³⁺, tạo ra khả năng phát quang ánh sáng xanh lá cây cho vật liệu thủy tinh theo sáng chế. Trên cơ sở phát hiện này, các tác giả sáng chế đã tiến hành nhiều thử nghiệm khác nhau để tìm ra trị số tối ưu của thành phần thủy tinh, sao cho có thể tạo ra khả năng phát xạ ánh sáng xanh lá cây một cách tốt nhất. Cụ thể, để tìm ra thành phần tối ưu của vật liệu thủy tinh, các tác giả sáng chế đã tiến hành nhiều thực nghiệm khác nhau theo tỷ lệ của các thành phần tạo nền mạng và các chất pha tạp thay đổi theo công thức tổng quát dưới đây:

Nhóm 1: thay đổi tỷ lệ hợp phần nền mạng TeO₂ theo công thức: $x\text{TeO}_2.(79-x)\text{B}_2\text{O}_3.10\text{ZnO}.10\text{Na}_2\text{O}.1\text{Tb}_2\text{O}_3$.

Nhóm 2: Thay đổi nhiệt độ nung, nhiệt độ ủ và thời gian ủ đối với các mẫu thủy tinh của nhóm thứ nhất.

Nhóm 3: Thay đổi tỷ lệ pha tạp Tb³⁺ trong vật liệu thủy tinh.

Từ các thực nghiệm khảo sát theo các nhóm nêu trên, các tác giả sáng chế đã tìm ra được thành phần tối ưu cho vật liệu thủy tinh theo sáng chế. Cụ thể, thành phần tối ưu của thủy tinh theo sáng chế bao gồm TeO₂ với lượng 49% mol, B₂O₃ với lượng 30% mol, ZnO với lượng 10% mol, Na₂O với lượng 10% mol, và Tb₂O₃ với lượng 1% mol. Với thành phần thủy tinh nêu trên, vật liệu thủy tinh thu được có độ bền cơ học, hóa học tốt nhất và đặc biệt là các tính chất quang học như độ trong suốt, độ đồng nhất và khả năng phát quang ánh sáng màu xanh lá cây là cao nhất.

Quy trình chế tạo vật liệu thủy tinh theo sáng chế được thể hiện trên Hình 1. Như được thể hiện trên Hình 1, quy trình chế tạo vật liệu thủy tinh theo sáng chế được thực hiện bằng quy trình nấu chảy và bao gồm các bước sau:

Bước 1: chuẩn bị nguyên liệu với các hóa chất ban đầu là TeO_2 , B_2O_3 , Na_2O , ZnO , Tb_2O_3 có độ sạch 99,99% có bán trên thị trường và lần lượt được cân theo đúng tỷ lệ % mol của các nguyên liệu như nêu trên.

Bước 2: trộn và nghiền

Hỗn hợp TeO_2 , B_2O_3 , Na_2O , ZnO , Tb_2O_3 được trộn và nghiền ở nhiệt độ phòng trong môi trường không khí với thời gian là 3 giờ.

Bước 3: Sấy hỗn hợp TeO_2 , B_2O_3 , Na_2O , ZnO , Tb_2O_3 đã được trộn và nghiền

Quá trình sấy được thực hiện ở nhiệt độ 100°C trong thời gian 24 giờ.

Bước 4: Nung hỗn hợp TeO_2 , B_2O_3 , Na_2O , ZnO , Tb_2O_3 . Đây là bước quan trọng của quy trình chế tạo thủy tinh. Hỗn hợp hỗn hợp TeO_2 , B_2O_3 , Na_2O , ZnO , Tb_2O_3 sau khi sấy thì được đưa vào lò nung điện, với tốc độ gia nhiệt của lò nung là $10^\circ\text{C}/\text{phút}$ và nung ở nhiệt độ 1350°C trong 2 giờ trong môi trường không khí. Sau đó làm nguội nhanh xuống nhiệt độ phòng để thu được thủy tinh của hỗn hợp TeO_2 , B_2O_3 , Na_2O , ZnO , Tb_2O_3 . Các tác giả sáng chế đã nhận thấy rằng, nhiệt độ nung của mẫu thủy tinh thường được chọn cao hơn nhiệt độ nóng chảy của hỗn hợp thủy tinh khoảng 100 đến 200°C và phải đảm bảo nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ hóa hơi của thành phần bất kỳ trong hỗn hợp. Ở nhiệt độ này độ nhớt của dung dịch nóng chảy giảm đi đáng kể và đây là điều kiện tốt nhất cho các quá trình hóa học xảy ra, đồng thời tạo cho sản phẩm thu được sau quá trình đông đặc có độ đồng nhất cao. Trong quá trình thực nghiệm, các tác giả sáng chế đã nhận thấy rằng với từng hỗn hợp oxit khác nhau thì khoảng nhiệt độ nóng chảy cũng khác nhau, nhưng nói chung thì đều thấp hơn 1200°C . Đối với thành phần vật liệu thủy tinh theo sáng chế thì nhiệt độ nung tối ưu là 1350°C . Với nhiệt độ nung này, mẫu thủy tinh thu được có độ đồng nhất và độ trong suốt cao, đây là điều rất quan trọng đối với vật liệu thủy tinh quang học.

Bước 5: ủ thủy tinh

Thủy tinh thu được ở bước trên được ủ ở nhiệt độ 350°C trong 5 giờ để ổn định cấu trúc thủy tinh. Các tác giả sáng chế đã tiến hành nhiều thử nghiệm khác nhau với nhiệt độ và thời gian ủ khác nhau và đã tìm ra nhiệt độ ủ và thời gian ủ tối ưu cho vật liệu thủy tinh theo sáng chế. Cụ thể, với nhiệt độ ủ ở 350°C trong 5 giờ mẫu vật liệu thủy tinh thu được có cấu trúc vô định hình với độ ổn định của các liên kết trong cấu trúc và độ đồng nhất về phân bố mật độ khối của vật liệu thủy tinh và tăng cường các đặc tính quang học của thủy tinh thu được.

Bước 6: mài và đánh bóng thủy tinh của hỗn hợp TeO_2 , B_2O_3 , Na_2O , ZnO , Tb_2O_3

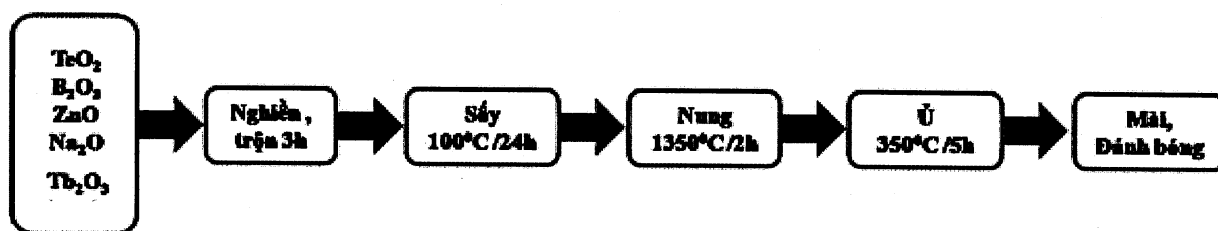
Các mẫu thủy tinh của hỗn hợp TeO_2 , B_2O_3 , Na_2O , ZnO , Tb_2O_3 sau khi ủ thì được mài và đánh bóng. Tất cả các mẫu đều trong suốt, khi kích thích bằng bức xạ 350 nm vật liệu thủy tinh có thành phần TeO_2 , B_2O_3 , Na_2O , ZnO , Tb_2O_3 theo sáng chế thì phát quang màu xanh lá cây với tọa độ màu của mẫu là (0,2775; 0,6211; 0,1014) màu xanh lá cây như được thể hiện trên Hình 2.

Hiệu quả đạt được của sáng chế

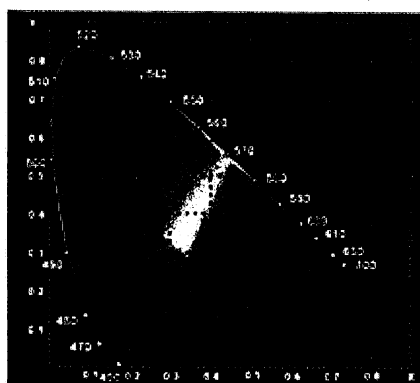
Vật liệu thủy tinh borat telurit được pha tạp Tb^{3+} theo sáng chế có thể được chế tạo bằng một quy trình chế tạo đơn giản và có các tính chất đặc biệt như có sự ổn định cơ, bền hóa học, có năng lượng phonon thấp và trong suốt trong vùng nhìn thấy. Đặc biệt, khi được kích thích bằng bức xạ 350 nm vật liệu thủy tinh theo sáng chế có thể phát quang màu xanh lá cây, nhờ đó có khả năng ứng dụng rộng rãi trong lĩnh vực chế tạo điốt phát quang với giá thành giảm và làm tăng khả năng phát sáng của điốt.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Vật liệu thủy tinh borat telurit được pha tạp Tb^{3+} dùng để chế tạo điôt phát quang ánh sáng xanh lá cây có thành phần như sau: TeO_2 với lượng 49% mol, B_2O_3 với lượng 30% mol, ZnO với lượng 10% mol, Na_2O với lượng 10% mol, và Tb_2O_3 với lượng 1% mol.
2. Vật liệu thủy tinh theo điểm 1, trong đó vật liệu thủy tinh này có cấu trúc vô định hình.



Hình 1. Quy trình chế tạo vật liệu thủy tinh có thành phần TeO_2 , B_2O_3 , Na_2O , ZnO , Tb_2O_3



Hình 2. Tọa độ màu của thủy tinh borat telurit được pha tạp Tb^{3+}