

ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI
TRƯỜNG ĐẠI HỌC CÔNG NGHỆ

=====***=====

ĐỖ NGỌC CHUNG

**NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC, TÍNH CHẤT ĐIỆN
VÀ HUỖNH QUANG CỦA VẬT LIỆU LAI NANO
SỬ DỤNG TRONG CHIẾU SÁNG MỚI**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ CHUYÊN NGÀNH VẬT LIỆU VÀ LINH KIỆN NANO

HÀ NỘI - 2014

**ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI
TRƯỜNG ĐẠI HỌC CÔNG NGHỆ**

=====***=====

ĐỖ NGỌC CHUNG

**NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC, TÍNH CHẤT ĐIỆN
VÀ HUỖNH QUANG CỦA VẬT LIỆU LAI NANO
SỬ DỤNG TRONG CHIẾU SÁNG MỚI**

**Chuyên ngành: Vật liệu và linh kiện nano
(Chuyên ngành đào tạo thí điểm)**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ CHUYÊN NGÀNH VẬT LIỆU VÀ LINH KIỆN NANO

HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

1. GS.TS. Nguyễn Năng Định
2. PGS.TS. Phạm Hồng Dương

HÀ NỘI - 2014

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan những kết quả nghiên cứu khoa học trong luận án là kết quả của riêng tôi. Các xuất bản được công bố chung với các cán bộ hướng dẫn khoa học và các đồng nghiệp trong và ngoài nước đã được sự đồng ý bằng văn bản của các đồng tác giả trước khi đưa vào luận án. Các kết quả trình bày trong luận án là trung thực, chưa được công bố và sử dụng để bảo vệ trong bất cứ một công trình nào khác.

NGƯỜI CAM ĐOAN

ĐỖ NGỌC CHUNG

LỜI CẢM ƠN

Trước tiên, tôi xin được bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc tới GS. TS. Nguyễn Năng Định, PGS. TS. Phạm Hồng Dương - những người thầy đã nhiệt tình chỉ bảo, định hướng và giúp đỡ tôi hoàn thành đề tài luận án tiến sĩ này.

Tôi xin chân thành cảm ơn trường Đại học Công nghệ, ĐHQG HN đã tạo điều kiện về cơ sở vật chất, hỗ trợ về thủ tục hành chính trong suốt quá trình học tập và thực hiện đề tài.

Tôi xin chân thành cảm ơn Bộ môn Vật liệu và Linh kiện Bán dẫn nano; Ban Chủ nhiệm khoa VLKT&CNNN, trường Đại học Công nghệ; Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã tạo điều kiện làm việc, trao đổi về khoa học kỹ thuật, hỗ trợ về cơ sở vật chất và có nhiều đóng góp quý báu cho tôi trong suốt quá trình thực hiện đề tài.

Xin cảm ơn toàn thể gia đình tôi đã đồng hành với tôi trong suốt quá trình thực hiện luận án.

Cuối cùng tôi xin chân thành cảm ơn tới các thầy, cô giáo, bạn bè, đồng nghiệp đã hỗ trợ, động viên về tinh thần và vật chất trong suốt quá trình thực hiện luận án.

Xin chân thành cảm ơn!

MỤC LỤC

| | |
|---|------|
| LỜI CAM ĐOAN..... | i |
| LỜI CẢM ƠN | ii |
| MỤC LỤC | iii |
| DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT | viii |
| DANH MỤC CÁC BẢNG BIỂU | ix |
| DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ | x |
| MỞ ĐẦU | 1 |
| Chương 1: VẬT LIỆU VÀ LINH KIỆN CHIẾU SÁNG RẮN (Tổng quan tài liệu)..... | 5 |
| 1.1. Giới thiệu chung về ánh sáng và kỹ thuật chiếu sáng | 5 |
| 1.2. Cấu tạo và nguyên lý hoạt động của LED | 7 |
| 1.3. Cấu tạo và nguyên lý hoạt động của OLED | 10 |
| 1.4. Vật liệu phát quang sử dụng cho chiếu sáng rắn..... | 14 |
| 1.5. Các đại lượng đo nguồn sáng..... | 15 |
| 1.5.1. Quang thông, phổ năng lượng của một số nguồn sáng | 15 |
| 1.5.2. Nhiệt độ màu của nguồn sáng | 17 |
| 1.5.3. Chỉ số truyền đạt màu (CRI- Colour Rendering Index) | 20 |
| Tóm tắt chương 1 | 21 |
| Chương 2: PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM, PHÂN TÍCH VÀ CHẾ TẠO MẪU | 22 |
| 2.1. Phương pháp thực nghiệm | 22 |
| 2.1.1. Phương pháp chế tạo tổ hợp phát quang hữu cơ sử dụng trong OLED. | 22 |
| 2.1.2. Phương pháp chế tạo OLED | 23 |
| 2.1.2.1. Phương pháp quay phủ ly tâm (Spin-coating)..... | 24 |
| 2.1.2.2. Phương pháp bốc bay nhiệt..... | 25 |
| 2.1.3. Phương pháp chế tạo bột nano YAG:Ce ³⁺ | 26 |
| 2.1.4. Phương pháp chế tạo tổ hợp phát quang hữu cơ - vô cơ sử dụng cho WLED..... | 28 |
| 2.1.5. Phương pháp chế tạo WLED..... | 29 |

| | |
|--|----|
| 2.2. Các phương pháp phân tích và đặc trưng tính chất..... | 30 |
| 2.2.1. Phương pháp khảo sát tính chất quang và phát quang của vật liệu..... | 30 |
| 2.2.1.1. Phép đo phổ hấp thụ..... | 30 |
| 2.2.1.2. Phép đo phổ quang huỳnh quang..... | 34 |
| 2.2.2. Phương pháp khảo sát kích thước bột YAG:Ce ³⁺ | 37 |
| 2.2.3. Phương pháp khảo sát cấu trúc, độ đồng nhất của tổ hợp phát quang | 42 |
| 2.2.3.1. Phương pháp hiển vi quang học | 42 |
| 2.2.3.2. Phương pháp hiển vi điện tử quét phân giải caoFE-SEM | 43 |
| 2.2.3.3. Phương pháp nhiễu xạ tia X..... | 43 |
| 2.2.4. Phương pháp khảo sát độ đồng nhất lớp phủ bằng phép đo phân bố góc theo cường độ của WLED. | 43 |
| 2.2.5. Phương pháp khảo sát các thông số nguồn sáng: Đặc trưng I-V, phân bố phổ điện quang, quang thông, hiệu suất, hệ số hoàn màu CRI, Nhiệt độ màu CTH, Phân bố cường độ theo góc của nguồn sáng, | 45 |
| 2.2.6. Phương pháp khảo sát độ ổn định của LED..... | 47 |
| 2.2.6.1. Khảo sát độ ổn định bằng hệ quả cầu tích phân và LUXmeter..... | 47 |
| 2.2.6.2. Khảo sát độ ổn định bằng hệ quả cầu tích phân LCS-100..... | 49 |
| 2.2.7. Phương pháp khảo sát và tính hiệu suất lượng tử của tổ hợp vật liệu phát quang. | 49 |
| 2.3. Chế tạo vật liệu sử dụng trong chiếu sáng..... | 51 |
| 2.3.1. Vật liệu và linh kiện phát sáng hữu cơ (OLED)..... | 51 |
| 2.3.1.1. Chế tạo các lớp vật liệu trong OLED | 51 |
| 2.3.1.2. Điện cực trong OLED | 51 |
| 2.3.1.3. Vật liệu truyền điện tử. | 52 |
| 2.3.1.4. Vật liệu truyền lỗ trống..... | 53 |
| 2.3.1.5. Vật liệu phát quang hữu cơ | 53 |
| 2.3.1.6. Vật liệu tổ hợp sử dụng làm lớp HTL (PEDOT+TiO ₂) và lớp phát quang (MEH-PPV+TiO ₂) | 55 |
| 2.3.1.7. Linh kiện OLED cho chiếu sáng rắn | 57 |

| | |
|---|----|
| 2.3.2. Vật liệu và linh kiện phát sáng vô cơ (LED) | 59 |
| 2.3.2.1. Tổng hợp YAG:Ce cấu trúc nano bằng phương pháp sol-gel | 59 |
| 2.3.2.2. Nguyên liệu ban đầu | 60 |
| 2.3.2.3. Thực nghiệm tổng hợp | 60 |
| 2.3.2.4. Chế tạo các tổ hợp phát quang cho WLED | 63 |
| 2.3.2.5. Chế tạo linh kiện WLED cho chiếu sáng rấn | 66 |
| Kết luận chương 2 | 67 |
| Chương 3: NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU VÀ LINH KIỆN PHÁT SÁNG HỮU CƠ (OLED)..... | 69 |
| 3.1. Đặc trưng tính chất của các lớp vật liệu trong OLED | 69 |
| 3.1.1. Phổ hấp thụ, huỳnh quang của màng MEH-PPV | 69 |
| 3.1.2. Phổ hấp thụ và huỳnh quang của màng Aluminum tris(8-hydroxyquinoline) (Alq ₃)..... | 70 |
| 3.1.3. Vật liệu tổ hợp sử dụng làm lớp phát quang (MEH-PPV+TiO ₂) và truyền lỗ trống (PEDOT+TiO ₂) | 71 |
| 3.1.3.1. Vật liệu tổ hợp sử dụng TiO ₂ thương mại..... | 71 |
| 3.1.3.2. Vật liệu tổ hợp sử dụng TiO ₂ chế tạo | 74 |
| 3.2. Đặc trưng, tính chất của linh kiện OLED | 79 |
| 3.2.1. Đặc trưng tính chất của đèn chuẩn sử dụng trong hệ Everfine YT1000 và LCS-100..... | 79 |
| 3.2.2. Sơ đồ mạch điện khảo sát các đặc trưng của OLED đã đóng vỏ | 80 |
| 3.2.3. Đặc trưng I-V của OLED | 81 |
| 3.2.4. Đặc trưng điện phát quang của OLED | 82 |
| 3.2.5. Độ ổn định của OLED theo thời gian | 84 |
| 3.2.6. Phân tích khả năng sử dụng OLED làm nguồn sáng..... | 87 |
| Kết luận chương 3 | 88 |
| Chương 4: NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU VÀ LINH KIỆN PHÁT SÁNG SỬ DỤNG LED VÔ CƠ..... | 89 |
| 4.1. Khảo sát độ dày của lớp phát quang phủ lên chip LED | 89 |

| | |
|--|-----|
| 4.2. Đặc trưng, tính chất của các lớp vật liệu phủ trong linh kiện WLED..... | 92 |
| 4.2.1. Vật liệu phát quang YAG:Ce thương mại (YAG:Ce TM) | 92 |
| 4.2.1.1. Cấu trúc, kích thước bột phát quang YAG:Ce TM | 92 |
| 4.2.1.2. Tính chất quang phát quang của YAG:Ce TM | 93 |
| 4.2.2. Lớp phủ chứa polymer dẫn MEH-PPV | 95 |
| 4.2.3. Lớp phủ YAG:Ce TM và MEH-PPV | 96 |
| 4.2.4. Lớp phủ chứa chấm lượng tử (QDs CdSe/ZnS)..... | 97 |
| 4.2.5. Vật liệu phát quang YAG:Ce tổng hợp (YAG:Ce CT) | 99 |
| 4.2.5.1. Cấu trúc tinh thể hình thái học | 99 |
| 4.2.5.2. Tính chất quang phát quang của YAG:Ce CT | 102 |
| 4.2.5.3. Phân bố kích thước hạt YAG:Ce CT khảo sát bằng hệ LB-550. | 103 |
| 4.2.5.4. Tính chất quang phổ của dung dịch bụi nano YAG:Ce TH..... | 105 |
| 4.3. Đặc trưng, tính chất của LED trắng (WLED)..... | 106 |
| 4.3.1. Đặc trưng WLED thương mại..... | 106 |
| 4.3.1.1. Đặc trưng I-V..... | 106 |
| 4.3.1.2. Đặc trưng điện huỳnh quang..... | 106 |
| 4.3.1.3. Độ ổn định theo thời gian..... | 108 |
| 4.3.2. Đặc trưng WLED có cấu trúc 1 (TH1) (YAG:Ce TM/Chíp LED xanh dương)..... | 109 |
| 4.3.3. Đặc trưng WLED có cấu trúc 2 (MEH-PPV/Chíp LED xanh dương)..... | 111 |
| 4.3.3.1. Đặc trưng I-V..... | 112 |
| 4.3.3.2. Đặc trưng điện huỳnh quang..... | 113 |
| 4.3.3.3. Độ ổn định theo thời gian..... | 115 |
| 4.3.4. WLED với cấu trúc 3: YAG:Ce TM+MEH-PPV/Chíp LED xanh dương... | 117 |
| 4.3.4.1. Đặc trưng điện quang..... | 117 |
| 4.3.4.2. Độ ổn định theo thời gian..... | 122 |
| 4.3.5. Đặc trưng WLED có cấu trúc TH 4 (YAG:Ce TM + MEH-PPV+ CdSe/ZnS/Chíp LED xanh dương) | 123 |
| 4.3.5.1. Đặc trưng điện quang..... | 123 |

| | |
|--|-----|
| 4.3.5.2. Độ ổn định theo thời gian..... | 130 |
| 4.3.6. Đặc trưng WLED có cấu trúc 5 (MEH-PPV+YAG:Ce CT/Chíp LED xanh dương) | 131 |
| 4.3.6.1. Đặc trưng điện quang..... | 131 |
| 4.3.6.2. Độ ổn định theo thời gian..... | 135 |
| Kết luận chương 4 | 135 |
| KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ | 137 |
| DANH MỤC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC CỦA TÁC GIẢ LIÊN QUAN ĐẾN | |
| LUẬN ÁN..... | 140 |
| TÀI LIỆU THAM KHẢO | 142 |
| PHỤ LỤC..... | 152 |

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT

| | |
|---|-----------------------|
| Light emitting diode | : LED |
| Organic Light emitting diode | : OLED |
| Solid-State Lighting | : SSL |
| LED trắng (White Emitting diode) | : WLED |
| $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ | : YAG:Ce |
| Poly[2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene] | : MEH-PPV |
| Tris(8-hydroxyquinolato)aluminium | : Alq3 |
| Nhiều xạ tia X | : XRD |
| Kính hiển vi điện tử quét phân giải cao | : FE-SEM |
| Lớp truyền điện tử (electron transport layer) | : ETL |
| Lớp truyền lỗ trống (hole transport layer) | : HTL |
| Lớp điện phát quang (Electroluminescence layer) | : EL |
| Poly(3,4- ethylenedioxythiophene):(poly(styrenesulfonate) | : PEDOT-PSS |
| Hệ số hoàn màu (Colour Rendering Index) | : CRI-Ra |
| Dynamic light scattering particle size analyzer | : LB-550 |
| Nano Steam Technique” hay “Bụi nano” | : BNN |
| Highest Occupied Molecular Orbital - quỹ đạo phân tử điền đầy cao nhất | : HOMO |
| the Lowest Unoccupied Molecular Orbital - quỹ đạo phân tử chưa điền đầy thấp nhất | : LUMO |
| N,N,N',N'-tetrakis(4-methoxyphenyl)-benzidine | : TPD |
| Tổ hợp 1: YAG:Ce TM + PMMA | : TH1 |
| Tổ hợp 2: MEH-PPV+ Toluene | : TH2 |
| Tổ hợp 3: YAG:Ce TM+MEH-PPV+PMMA | : TH3 |
| Tổ hợp 4: YAG:Ce TM + MEH-PPV+ CdSe/ZnS+PMMA | : TH4 |
| Tổ hợp 5: MEH-PPV+ YAG:Ce CT+PMMA | : TH5 |
| $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ Thương mại | : YAG:Ce TM |
| $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ Chế tạo | : YAG:Ce CT |
| TiO ₂ Thương mại | : TiO ₂ TM |
| TiO ₂ chế tạo | : TiO ₂ CT |

DANH MỤC CÁC BẢNG BIỂU

| | | |
|------------|---|-----|
| Bảng 1. 1. | Quang thông của một số nguồn sáng thông dụng | 16 |
| Bảng 1. 2. | Nhiệt độ màu của một số nguồn sáng..... | 20 |
| Bảng 2. 1. | Tỉ lệ pha trộn các chất để chuẩn bị dung dịch phân tán hạt nano TiO ₂ kết hợp chế tạo..... | 57 |
| Bảng 2. 2. | Các tổ hợp phát quang cho WLED..... | 64 |
| Bảng 2. 3. | Tỷ lệ các chất thành phần tương ứng trong mỗi tổ hợp phát quang..... | 65 |
| Bảng 3. 1. | Độ rộng vùng cấm của nc-TiO ₂ phân tán trong dung dịch phụ thuộc vào tỉ lệ khối r (xác định từ phổ hấp thụ UV-VIS)..... | 75 |
| Bảng 4. 1. | Thông số chế tạo và khảo sát chiều dày mẫu..... | 91 |
| Bảng 4. 2. | Thông số của WLED TH2-M1..... | 113 |
| Bảng 4. 3. | Bảng các thông số của WLED chế tạo với cấu trúc TH3 (YAG:Ce TM+MEH-PPV):..... | 120 |
| Bảng 4. 4. | Bảng các thông số của LED tổ hợp 4..... | 126 |
| Bảng 4. 5. | Bảng các thông số của LED tổ hợp 5..... | 133 |

DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ

| | | |
|-------------|---|----|
| Hình 1. 1. | Lịch sử phát triển của các loại đèn chiếu sáng và dự báo trong tương lai..... | 6 |
| Hình 1. 2. | Cấu trúc chip LED blue InGaN. | 8 |
| Hình 1. 3. | Các phương pháp chế tạo LED trắng: (a) RGB LEDs, (b) LED từ ngoại + RGB phosphor and (c) LED xanh dương + bột phosphor vàng. | 9 |
| Hình 1. 4. | Cấu tạo OLED..... | 11 |
| Hình 1. 5. | Cấu trúc WOLED cơ bản | 13 |
| Hình 1. 6. | Một số sản phẩm OLED của hãng Philip có thể thay thế cho các đèn chiếu sáng thông thường. | 14 |
| Hình 1. 7. | Cấu trúc mức năng lượng của ion Ce..... | 15 |
| Hình 1. 8. | Quả cầu tích phân..... | 17 |
| Hình 1. 9. | Phổ bức xạ của vật đen tuyệt đối theo nhiệt độ | 18 |
| Hình 1. 10. | Nhiệt độ màu trong đơn vị Kelvin | 19 |
| Hình 2. 1. | Đĩa quay phủ li tâm (a), Máy quay phủ li tâm Delta 6 RC (b)..... | 25 |
| Hình 2. 2. | Hệ chế tạo OLED tích hợp dựa trên Glovebox và hệ bốc bay nhiệt. ... | 26 |
| Hình 2. 3. | Quy trình tổng hợp vật liệu bằng phương pháp sol-gel. | 28 |
| Hình 2. 4. | (a): Máy hàn MECH –EL Serial: 5662, Model: 709, Volts: 115 (Thiết bị tại phòng thí nghiệm của GS. TS Từ Trung Chấn, TP HCM), (b): Máy hàn dây vàng HYBOND Model 626 Multipurpose Digital Thermosonic Wire Bonder..... | 29 |
| Hình 2. 5. | Phương pháp chế tạo WLED bằng việc phủ tổ hợp phát quang lên LED xanh dương: (a) phủ trực tiếp lên chip LED, (b) phủ trực tiếp lên mặt trong của vỏ của LED. | 30 |
| Hình 2. 6. | Sơ đồ đo độ hấp thụ..... | 31 |
| Hình 2. 7. | Máy quang phổ hấp thụ một chùm tia..... | 32 |
| Hình 2. 8. | Máy quang phổ hấp thụ hai chùm tia | 32 |

| | |
|--|----|
| Hình 2. 9. Phương pháp Tauc Plot xác định độ rộng vùng cấm chất bán dẫn..... | 34 |
| Hình 2. 10. Hệ đo phổ hấp thụ UV/VIS-NIR Jasco V570..... | 34 |
| Hình 2. 11. Hệ đo huỳnh quang phân giải cao..... | 35 |
| Hình 2. 12. Sơ đồ khối hệ đo huỳnh quang | 36 |
| Hình 2. 13. (a): Kính hiển vi điện tử quét S-4800 Hitachi, (b): Kính hiển vi điện tử quét S-3400N Hitachi. | 38 |
| Hình 2. 14. Hệ đo kích thước hạt LB-550. | 38 |
| Hình 2. 15. Sơ đồ, nguyên lý hệ đo kích thước hạt LB-550..... | 39 |
| Hình 2. 16. Sự tương tác của các hạt nano và trọng lực như là hai nhân tố chính ảnh hưởng đến sự ổn định của các hạt nano..... | 39 |
| Hình 2. 17. Sự phân bố theo cột của các hạt kích thước nhỏ trong trạng thái cân bằng. | 40 |
| Hình 2. 18. Hệ bụi nano sử dụng để tách hạt nano của mẫu trước khi sử dụng hệ LB-550 đo kích thước hạt. | 41 |
| Hình 2. 19. Kính hiển vi quang học AX10 với độ phóng đại 1000 lần | 42 |
| Hình 2. 20. Một số hệ góc kế quang..... | 44 |
| Hình 2. 21. Góc kế có nguồn sáng cố định, đầu thu quay- LCS-g-100: (a) hình ảnh thiết bị, (b) Cấu trúc bên trong thiết bị. | 45 |
| Hình 2. 22. Hệ LCS-100 đo đặc trưng linh kiện OLED, LED: Quả cầu tích phân 6 inch (1), CCD Array Spectrometer (2), Góc kế (3), Nguồn dòng và thế (4). | 45 |
| Hình 2. 23. Nguyên lý hoạt động của quả cầu tích phân..... | 46 |
| Hình 2. 24. Hệ thiết bị đo phổ kế đo màu quang (Spectrophotocolorimeter - PMS50 System)..... | 47 |
| Hình 2. 25. Hệ khảo sát độ ổn định WLED sử dụng quả cầu tích phân và máy đo độ rọi LX1010BS | 49 |
| Hình 2. 26. Phổ số photon của WLED. | 51 |
| Hình 2. 27. Cấu trúc hóa học của Alq3 (a), giản đồ năng lượng của Alq3 (b)..... | 53 |
| Hình 2. 28. Quy trình chế tạo màng tổ hợp PEDOT+TiO ₂ | 55 |

| | |
|--|----|
| Hình 2. 29. Quy trình chế tạo OLED..... | 58 |
| Hình 2. 30. Quy trình tổng hợp YAG:Ce | 60 |
| Hình 2. 31. Sơ đồ hệ tổng hợp YAG:Ce..... | 61 |
| Hình 2. 32. Hình ảnh sản phẩm trong quy trình tổng hợp..... | 62 |
| Hình 2. 33. Giảm đồ nhiệt độ ủ..... | 62 |
| Hình 2. 34. Quy trình chế tạo mẫu WLED từ chip LED..... | 63 |
| Hình 2. 35. Hệ trộn mẫu..... | 63 |
| Hình 2. 36. Sơ đồ cấu tạo của LED..... | 66 |
| Hình 2. 37. Các linh kiện đơn lẻ của LED xanh dương: Đế tản nhiệt (a), bề mặt chip LED (b), Kiểm tra hoạt động của chip LED (c), LED đóng vỏ (d). | 67 |
| Hình 2. 38. Quy trình đóng gói WLED vô cơ: Phủ tổ hợp phát quang (1), Gắn thấu kính (2)..... | 67 |
| Hình 3. 1. Phổ quang huỳnh quang (2) và phổ hấp thụ (1) của màng MEH-PPV được kích thích bởi bước sóng 442 nm của laser He-Cd..... | 69 |
| Hình 3. 2. Phổ căn bậc 2 của độ hấp thụ và năng lượng theo năng lượng photon theo phương pháp Tauc plot. | 70 |
| Hình 3. 3. Phổ hấp thụ (Ab), huỳnh quang (PL), huỳnh quang kích thích (PLE) của Alq3 | 70 |
| Hình 3. 4. Ảnh FE-SEM của màng tổ hợp MEH-PPV+TiO ₂ -TM ủ trong chân không tại 150 °C..... | 71 |
| Hình 3. 5. Ảnh AFM của bề mặt màng tổ hợp PEDOT+TiO ₂ -TM (20% kl)..... | 72 |
| Hình 3. 6. Đặc trưng I-V của các linh kiện OLED cấu trúc đa lớp khác nhau. (a) - Đơn lớp MEH-PPV (SMED); (b) - có thêm lớp polymer làm HTL (PPMD); (c) - có hai lớp màng tổ hợp (PMCD) và (d) - có thêm lớp LiF (MMCD)..... | 73 |
| Hình 3. 7. Phổ hấp thụ của TiO ₂ chế tạo phân tán trong dung dịch với r từ 1,5 đến 10 (a). Đường phụ thuộc vào tần số của hệ số hấp thụ nhận được từ số liệu thực nghiệm UV-Vis (1) và đường trùng khít (2) cho trường hợp r=2, cho n = 2. | 75 |

| | |
|--|----|
| Hình 3. 8. Giản đồ nhiễu xạ tia X của bột TiO ₂ trên đế Si (TiO ₂ /Si) cho trường hợp r = 1,5..... | 76 |
| Hình 3. 9. Ảnh AFM của màng tổ hợp PEDOT+TiO ₂ -CT (20%kl TiO ₂)..... | 77 |
| Hình 3. 10. Ảnh FE-SEM bề mặt màng tổ hợp MEH-PPV+TiO ₂ -CT (với 20 kl% nc- TiO ₂) sử dụng làm lớp EL trong OLED..... | 78 |
| Hình 3. 11. Đặc trưng dòng thế (I-V) của OLED cấu tạo từ các lớp tổ hợp khác nhau. | 78 |
| Hình 3. 12. Ảnh chụp OLED đã đóng gói (mặt sau)..... | 80 |
| Hình 3. 13. Đặc trưng I-V của OLED: OLED số 1 (1), OLED số 2 (2), OLED số 3 (3), 2 OLED mắc song song (4). | 81 |
| Hình 3. 14. Đặc trưng I-V của 4 OLED. | 82 |
| Hình 3. 15. Ảnh OLED đang phát sáng (mặt trước): 4 OLED mắc song song với điện áp đặt vào 6 V..... | 83 |
| Hình 3. 16. Kết quả Phổ công suất và biểu đồ màu của OLED..... | 84 |
| Hình 3. 17. Kết quả tọa độ màu của OLED..... | 84 |
| Hình 3. 18. Độ ổn định theo thời gian của quang thông 4 OLED: khảo sát lần 1 (a), lần 2 (b), lần 3 (c) và đèn chuẩn loại 5 W (d)..... | 85 |
| Hình 3. 19. Độ ổn định theo thời gian của nhiệt độ màu 4 OLED: khảo sát lần 1 (a), lần 2 (b) và lần 3 (c) và đèn chuẩn loại 5 W(d)..... | 86 |
| Hình 3. 20. Độ ổn định theo thời gian của Hệ số hoàn màu 4 OLED: khảo sát lần 1 (a), lần 2 (b) và lần 3 (c) và đèn chuẩn (d)..... | 87 |
| Hình 4. 1. Cấu trúc chip, để tản nhiệt và chén phản xạ của LED xanh dương..... | 89 |
| Hình 4. 2. Ảnh chụp qua kính hiển vi quang học của chip LED: Mặt trên (a), mặt ngang (b) của chip LED..... | 89 |
| Hình 4. 3. Hình ảnh LED đã phủ tổ hợp phát quang (a, b) và tổ hợp phát quang sau khi tách khỏi chip LED (c, d)..... | 90 |
| Hình 4. 4. Mặt cắt ngang của tổ hợp phát quang sau khi đã tách khỏi chip LED. | 91 |
| Hình 4. 5. Ảnh chụp mặt cắt ngang của lớp phát quang sau khi tách ra khỏi chip của TH3-M1 (a), TH3-M4 (b)..... | 91 |

| | | |
|-------------|--|-----|
| Hình 4. 6. | Ảnh SEM bột YAG:Ce TM chưa nghiền (a), sau khi nghiền (b)..... | 92 |
| Hình 4. 7. | Phổ nhiễu xạ tia X của YAG:Ce TM | 92 |
| Hình 4. 8. | Phổ quang phát quang của bột vô cơ YAG:Ce kích thích tại bước sóng 325 và 442 nm | 93 |
| Hình 4. 9. | Phổ quang phát quang của PMMA (1) và bột vô cơ YAG:Ce TM (2) kích thích bởi bước sóng 442 nm. | 94 |
| Hình 4. 10. | Phổ truyền qua của PMMA. | 94 |
| Hình 4. 11. | Phổ phát quang LED xanh dương (1), polymer MEH-PPV (2), phổ tổng cộng LED xanh dương và MEH-PPV (3)..... | 96 |
| Hình 4. 12. | Phổ phát quang của YAG:Ce: 510-610 nm (độ rộng khoảng 100 nm) (1), MEH-PPV: 540-640 nm (độ rộng khoảng 100 nm) (2) và tổ hợp YAG:Ce+MEH-PPV (độ rộng khoảng 150 nm) (3) được kích thích bởi bước sóng 442 nm. | 97 |
| Hình 4. 13. | Phổ hấp thụ (1) và phổ huỳnh quang (2) của dung dịch QDs CdSe/ZnS..... | 98 |
| Hình 4. 14. | Phổ quang phát quang của dung dịch CdSe/ZnS (1), MEH-PPV (2) và tổ hợp CdSe/ZnS + MEH-PPV (3)..... | 99 |
| Hình 4. 15. | Phổ nhiễu xạ tia X của YAG:Ce CT tại các nhiệt độ ủ khác nhau: a (240 °C); b (700 °C); c (800 °C); d (900 °C); e (1000 °C); f (1100 °C); g (1200 °C)..... | 100 |
| Hình 4. 16. | Ảnh SEM của bột YAG:Ce tại các nhiệt độ ủ khác nhau: a (700 °C); b (800 °C); c (900 °C); d (1000 °C); e (1100 °C); f (1200 °C). .. | 101 |
| Hình 4. 17. | Phổ hấp thụ (đường cong 1) và quang phát quang (đường cong 2) của YAG:Ce CT tại bước sóng kích thích 442 nm. | 102 |
| Hình 4. 18. | Phổ quang phát quang của bột YAG:Ce CT tại các nhiệt độ ủ khác nhau, thời gian ủ 2h: (1) 700 °C; (2) 800 °C; (3) 900 °C; (4) 1000 °C; (5) 1100 °C; (6) 1200 °C..... | 103 |
| Hình 4. 19. | Phân bố kích thước hạt YAG:Ce CT ủ tại nhiệt độ 700 °C (a), 1000 °C (b) and 1200 °C (c): (1) đo theo phương pháp truyền thống, (2) sử dụng phương pháp BNN. | 104 |

| | |
|---|-----|
| Hình 4. 20. Phổ quang phát quang của dung dịch YAG:Ce với nồng độ mẫu khác nhau, đường cong 2 ứng với nồng độ gấp 2 lần nồng độ của đường cong 1..... | 105 |
| Hình 4. 21. Đặc trưng I-V của WLED thương mại..... | 106 |
| Hình 4. 22. Phân bố phổ năng lượng của WLED thương mại và hệ tọa độ màu. | 107 |
| Hình 4. 23. Phân bố phổ năng lượng và tọa độ màu của WLED thương mại khảo sát bằng hệ Everfine YT1000..... | 107 |
| Hình 4. 24. Phân bố phổ năng lượng của đèn WLED thương mại 12 W..... | 108 |
| Hình 4. 25. Hình ảnh và tọa độ màu của đèn WLED thương mại 12 W..... | 108 |
| Hình 4. 26. Độ ổn định theo thời gian của quang thông LED TM: khảo sát lần 1 (a), lần 2 (b), lần 3 (c)..... | 109 |
| Hình 4. 27. Phân bố phổ năng lượng của LED xanh dương..... | 110 |
| Hình 4. 28. Hệ tọa độ màu (a) và ảnh chụp LED xanh dương 1W(b). | 110 |
| Hình 4. 29. Phân bố phổ công suất của WLED với TH1. | 111 |
| Hình 4. 30. Phổ số photon của WLED: TH1/LED blue..... | 111 |
| Hình 4. 31. Đặc trưng I-V của LED xanh dương: LED xanh dương (a), LED xanh dương phủ MEH-PPV (b1) và LED xanh dương (b2). | 112 |
| Hình 4. 32. Phân bố phổ năng lượng và tọa độ màu của chip LED xanh dương phủ TH2, độ dày 30 μ m..... | 113 |
| Hình 4. 33. Phân bố phổ năng lượng và tọa độ màu của chip LED xanh dương phủ tổ hợp 2 với độ dày 80 μ m..... | 114 |
| Hình 4. 34. Sự suy giảm cường độ quang huỳnh quang theo thời gian: Mẫu ử trong không khí (a), mẫu ử trong chân không (b)..... | 115 |
| Hình 4. 35. Quá trình ôxy hóa khiến MEH-PPV bị tẩy trắng..... | 116 |
| Hình 4. 36. Phân bố phổ năng lượng và tọa độ màu của WLED TH3-M1..... | 117 |
| Hình 4. 37. Phân bố phổ năng lượng và tọa độ màu của WLED TH3-M2..... | 118 |
| Hình 4. 38. Phân bố phổ năng lượng và tọa độ màu của WLED TH3-M3..... | 118 |
| Hình 4. 39. Phân bố phổ năng lượng và tọa độ màu của WLED TH3-M4..... | 118 |
| Hình 4. 40. Phân bố phổ năng lượng và tọa độ màu của WLED TH3-M5..... | 119 |
| Hình 4. 41. Phân bố phổ năng lượng và tọa độ màu của WLED TH3-M6..... | 119 |

| | |
|---|-----|
| Hình 4. 42. Sự liên hệ giữa Hệ số hoàn màu và độ dày màng TH3..... | 121 |
| Hình 4. 43. Phổ công suất của WLED với TH3: TH3-1(1), TH3-2(3), TH3-3(3), TH3-4(4), TH3-5(5), TH3-6(6)..... | 121 |
| Hình 4. 44. Hiệu suất lượng tử của các tổ hợp theo độ dày..... | 122 |
| Hình 4. 45. Quang thông của WLED cấu trúc 3: TH3-M5 theo thời gian..... | 123 |
| Hình 4. 46. Phân bố phổ năng lượng và tọa độ màu của WLED TH4-M1..... | 123 |
| Hình 4. 47. Phân bố phổ năng lượng và tọa độ màu của WLED TH4-M2..... | 124 |
| Hình 4. 48. Phân bố phổ năng lượng và tọa độ màu của WLED TH4-M3..... | 124 |
| Hình 4. 49. Phân bố phổ năng lượng và tọa độ màu của WLED TH4-M4..... | 124 |
| Hình 4. 50. Phân bố phổ năng lượng và tọa độ màu của WLED TH4-M5..... | 125 |
| Hình 4. 51. Phân bố phổ năng lượng và tọa độ màu của WLED TH4-M6..... | 125 |
| Hình 4. 52. Phân bố phổ năng lượng và tọa độ màu của WLED TH4-M7..... | 125 |
| Hình 4. 53. Sự liên hệ giữa Hệ số hoàn màu và độ dày màng TH4..... | 127 |
| Hình 4. 54. Phổ công suất của WLED với TH4: TH4-1(1), TH4-2(3), TH4-3(3), TH4-4(4), TH4-5(5), TH4-6(6), TH4-7(7)..... | 127 |
| Hình 4. 55. Hiệu suất lượng tử của các tổ hợp theo độ dày..... | 128 |
| Hình 4. 56. Phân bố cường độ theo góc của WLED TH4-M3..... | 129 |
| Hình 4. 57. Mối tương quan giữa Hệ số hoàn màu theo góc của WLED TH4-M3..... | 129 |
| Hình 4. 58. Độ ổn định LED TH4-M6 theo thời gian đo..... | 130 |
| Hình 4. 59. Phân bố phổ năng lượng và tọa độ màu của WLED TH5-M1..... | 131 |
| Hình 4. 60. Phân bố phổ năng lượng và tọa độ màu của WLED TH5-M2..... | 131 |
| Hình 4. 61. Phân bố phổ năng lượng và tọa độ màu của WLED TH5-M3..... | 132 |
| Hình 4. 62. Phân bố phổ năng lượng và tọa độ màu của WLED TH5-M4..... | 132 |
| Hình 4. 63. Phân bố phổ năng lượng và tọa độ màu của WLED TH5-M5..... | 132 |
| Hình 4. 64. Sự liên hệ giữa Hệ số hoàn màu và độ dày màng TH5..... | 134 |
| Hình 4. 65. Sự liên hệ giữa Hệ số hoàn màu và công suất LED xanh dương..... | 134 |
| Hình 4. 66. Độ ổn định LED TH5-M4 theo thời gian đo..... | 135 |

MỞ ĐẦU

Hiện nay Khoa học và Công nghệ nano đang là hướng nghiên cứu được nhiều quốc gia quan tâm. Các sản phẩm mà Công nghệ nano đã và đang tạo ra có rất nhiều tính năng mới và ứng dụng hữu ích cho đời sống xã hội, y tế, dân sinh và an ninh quốc phòng. Ở nước ta lĩnh vực Khoa học và Công nghệ nano tuy mới được đầu tư nghiên cứu và triển khai nhưng đã đạt được nhiều kết quả khả quan, nhất là tại các trường đại học, các viện nghiên cứu.

Năng lượng và môi trường đang được xem là vấn đề cốt yếu trong tiến trình phát triển xã hội mà nhân loại phải đối mặt trong thế kỷ 21 này. Việc áp dụng các giải pháp sử dụng năng lượng với hiệu suất cao đang là một yêu cầu cấp bách đối với mỗi quốc gia. Hiện nay nhu cầu năng lượng của nước ta là rất lớn, trong đó chiếu sáng chiếm đến 30% tổng điện năng. Tuy nhiên, sản lượng điện của các nhà máy không đáp ứng kịp so với nhu cầu sử dụng [3]. Chính vì vậy việc nghiên cứu và triển khai ứng dụng các nguồn sáng hiệu suất cao là rất cần thiết. Trong số nguồn sáng hiệu suất cao phải kể đến điốt phát quang vô cơ (Light emitting diode - LED), điốt phát quang hữu cơ (OLED). Các nguồn sáng hiệu suất cao này đang dần chiếm lĩnh thị trường chiếu sáng trên thế giới nói chung và ở Việt Nam nói riêng.

Dự án Chiếu sáng hiệu năng cao tại Việt Nam (VEEPL) do Quỹ Môi trường Toàn cầu (GEF) và Chương trình phát triển của Liên hiệp quốc (UNDP) tài trợ là một trong những chương trình được đánh giá cao, đáp ứng mục tiêu chuyển đổi hệ thống chiếu sáng công cộng sử dụng các thiết bị, công nghệ chiếu sáng hiệu suất thấp, tiêu tốn điện năng sang sử dụng các thiết bị, công nghệ chiếu sáng hiệu suất cao, tiết kiệm năng lượng, bảo vệ môi trường. Theo khuyến cáo của dự án này, thấp sáng bằng đèn LED là một trong những giải pháp hiệu quả để tăng cường hiệu quả chiếu sáng. Do vậy đèn LED còn được gọi là nguồn sáng "xanh". Tuy nhiên, ở nước ta chưa có bước đột phá về công nghệ, kỹ thuật trong nghiên cứu cũng như chủ động trong sản xuất đèn LED trắng (WLED) nên hiệu quả chiếu sáng vẫn chưa thực sự được cải thiện.

Đèn LED, OLED dựa trên công nghệ bán dẫn mà ngày nay gọi là công nghệ chiếu sáng thể rắn (Solid-State Lighting-SSL), có những ưu điểm như nhỏ gọn, hiệu suất cao, thời gian sống lâu dài. Hiện tại, đèn WLED có tuổi thọ tới 100 nghìn giờ sử dụng, gấp 100 lần so với bóng đèn 60 W thông thường. Chiếu sáng bằng đèn LED có thể tiết kiệm điện năng từ 70% đến 80%, hơn nữa đèn có kích cỡ nhỏ, nhiệt năng sinh ra trong quá trình chiếu sáng thấp, hoạt động tốt trong điều kiện nhiệt độ không cao, sử dụng dòng điện một chiều điện áp thấp, nên vừa an toàn trong thao tác, vừa hạn chế độc hại cho mắt người, thân thiện với môi trường vì không sinh ra tia cực tím, không có hơi thủy ngân,... [10, 35, 59, 61].

Quang phát quang là một trong những biện pháp phổ biến để tạo ra ánh sáng trắng trong LED vô cơ. Hiện nay và trong tương lai phương pháp tạo ánh sáng trắng chủ yếu được sử dụng đối với LED là dùng chip InGaN phát ra ánh sáng xanh dương, phủ lên chip đó là lớp phốt pho phát quang màu vàng. Các photon xanh dương phát ra từ chip của LED sẽ kích thích lớp phốt pho sinh ra các photon thứ cấp màu vàng. Xanh dương kết hợp với vàng sẽ cho ánh sáng trắng. Lớp phát quang thứ cấp thường được sử dụng là vật liệu phát quang $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ (YAG:Ce) hấp thụ mạnh vùng ánh sáng xanh dương và phát ra phổ huỳnh quang với đỉnh ~ 550 nm [24, 27, 33, 59, 68, 80, 84, 85, 88, 93, 94].

OLED là linh kiện phát sáng dựa trên cơ chế điện phát quang của các chất hữu cơ hoặc polymer [5-8,16, 23-27, 31, 75]. Dưới tác dụng của một điện áp đặt vào tương đối nhỏ có thể kích thích các điện tử trong lớp polymer dẫn như MEH-PPV, Alq3... nhảy lên mức kích thích và sau đó tái hợp với lỗ trống để phát ra ánh sáng (photon). Màu của OLED có thể thay đổi rất linh hoạt nhờ sử dụng các loại polymer khác nhau. Một trong những phương pháp chính để tạo ra ánh sáng trắng đối với OLED là sử dụng tổ hợp phát quang đa thành phần làm lớp phát quang.

Đối với cả hai loại OLED và LED, chất lượng chiếu sáng được đánh giá bởi các thông số, như nhiệt độ màu (CCT - correlated color temperature) và Hệ số hoàn màu (CRI - Colour Rendering Index). Đối với WLED, hiệu suất chiếu sáng phụ

thuộc vào các yếu tố công nghệ khác như chất lượng chip LED xanh dương, bột phát quang thứ cấp (ví dụ YAG:Ce). Để có được chất lượng ánh sáng tốt, CRI của nguồn sáng cần được cải thiện. Hiện nay, ở nước ta với việc đầu tư cho các PTN những trang thiết bị hiện đại, việc nghiên cứu chế tạo các vật liệu phát quang mới có khả năng cải thiện thành phần phổ sử dụng cho chiếu sáng là hoàn toàn có thể triển khai một cách hiệu quả. Việc mở rộng thành phần phổ trong WLED không chỉ cải thiện hiệu suất mà còn làm tăng Hệ số hoàn màu của nguồn sáng.

Nhằm góp phần vào nghiên cứu phát triển và ứng dụng nguồn sáng mới trong tương lai gần (chiếu sáng thể rắn), chúng tôi đã chọn đề tài ***“Nghiên cứu cấu trúc, tính chất điện và huỳnh quang của vật liệu lai nano sử dụng trong chiếu sáng mới”***.

Mục đích, đối tượng của đề tài:

Đề tài nghiên cứu chế tạo các vật liệu tổ hợp phát quang mới ứng dụng làm lớp phát quang trong OLED và LED. Đối với OLED đối tượng tập trung nghiên cứu là các polymer phát quang như MEH-PPV Poly[2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene], Alq3 (Tris(8-hydroxyquinolino)aluminium) và các lớp truyền điện tử và lỗ trống. Đối với LED vô cơ, đối tượng nghiên cứu là các tổ hợp phát quang vô cơ, hữu cơ và bán dẫn có cấu trúc nano (nanocomposites) có khả năng phát quang phổ dải rộng trong vùng khả kiến như YAG:Ce, MEH-PPV, chấm lượng tử... Các tổ hợp cấu trúc nano với thành phần khác nhau ứng dụng trong việc tạo LED ánh sáng trắng (WLED) có Hệ số hoàn màu cao.

Phương pháp nghiên cứu:

Luận án được tiến hành bằng phương pháp thực nghiệm kết hợp phân tích, lí giải các kết quả nhận được. Các vật liệu tổ hợp và các lớp màng mỏng sử dụng trong OLED và WLED được chế tạo tại PTN của trường ĐHCN, ĐHQGHN. Cấu trúc tinh thể, hình thái học của mẫu được phân tích trên các máy nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử quét phân giải cao (FE-SEM); tính chất điện, quang được nghiên cứu thông qua các phép đo đặc trưng dòng thế (I-V), phổ hấp thụ và truyền qua UV/VIS/NIR, phổ quang phát quang và điện phát quang.

Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài:

Chiếu sáng thể rắn hiện đang là hướng quan tâm nghiên cứu của thế giới. Việc phát triển các nguồn sáng thể rắn tại Việt Nam là rất cần thiết, góp phần giảm thiểu điện năng tiêu thụ và nhiên liệu hóa thạch. Việc nghiên cứu đề tài sẽ góp phần phát triển công nghệ chiếu sáng tại Việt Nam. Nghiên cứu OLED cho chiếu sáng mang tính đón đầu thành tựu khoa học trên thế giới nhằm ứng dụng vào Việt Nam trong những năm tới. Theo dự báo đến năm 2020 ở một số nước phát triển trên thế giới OLED phát ánh sáng trắng (WOLED) và WLED sẽ là một trong những nguồn sáng phổ biến hàng đầu bởi sự tiết kiệm điện năng và tính ưu việt về kĩ, kĩ thuật của chúng.

Chương 1

VẬT LIỆU VÀ LINH KIỆN CHIẾU SÁNG RẮN

(Tổng quan tài liệu)

1.1. Giới thiệu chung về ánh sáng và kỹ thuật chiếu sáng

Ánh sáng là một phần không thể tách rời cuộc sống hàng ngày của loài người. Khi tổ tiên của chúng ta xuất hiện (khoảng 7 triệu năm trước) thì mặt trời đã có từ rất lâu trước đó (khoảng 5 tỉ năm trước), nguồn chiếu chủ yếu là mặt trời và lửa.

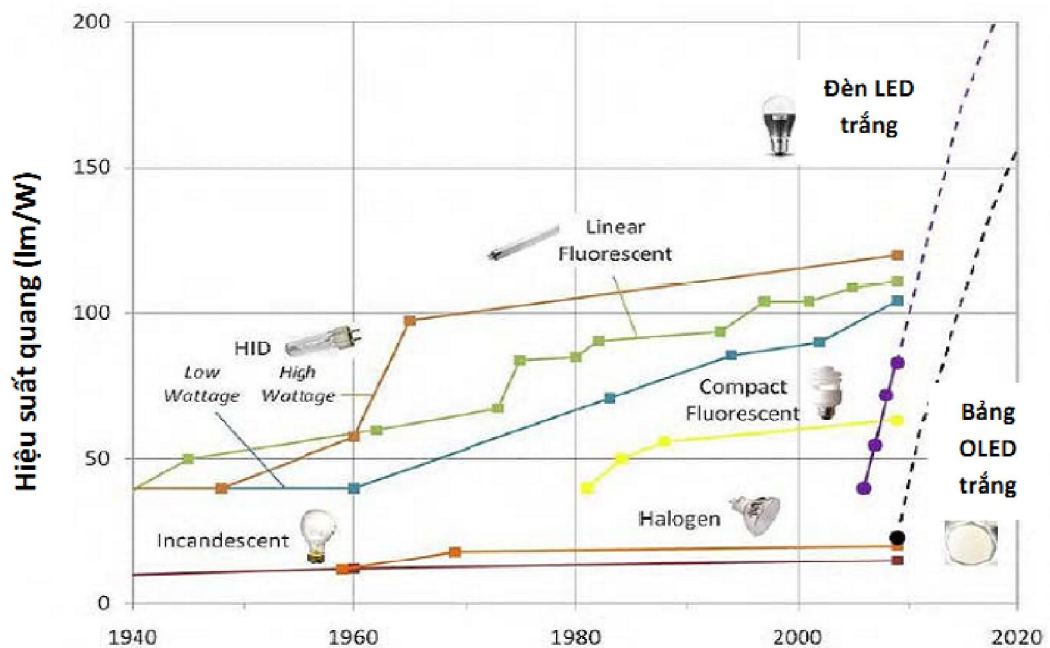
Từ thời cổ đại xa xưa con người đã luôn đặt câu hỏi "ánh sáng là gì?", nhưng phải đến thế kỉ 19, người ta mới thật sự có được cái nhìn đúng đắn về ánh sáng và từ đó xuất hiện nhiều nguồn sáng nhân tạo mới, song vẫn chưa hoàn thiện. Đánh dấu các mốc đó chính là sự tìm ra nguồn sáng hồ quang điện cực carbon đầu tiên tại Viện Hoàng Gia ở London do nhà bác học Sir Humphrey Davy vào năm 1809 và cho đến năm 1860 đây là nguồn sáng duy nhất sử dụng điện năng. Tiếp đó là nguồn sáng phát ra từ thể khí được sử dụng đầu tiên tại London vào năm 1814. Một dấu mốc quan trọng của sự phát triển nguồn sáng là phát minh ra bóng đèn sợi đốt của Thomas Edison vào năm 1879.

Có thể nhận thấy tầm quan trọng trong việc nhận thức bản chất của ánh sáng từ quan điểm sóng và hạt của ánh sáng. Ban đầu ánh sáng được Newton cho là một loại hạt, rồi đến quan điểm lưỡng tính sóng hạt của ánh sáng mà Einstein đề xuất.

Có thể nói lịch sử phát triển của ánh sáng là quá trình loài người tìm tòi, phát triển những nguồn ánh sáng mới, hiệu quả hơn phù hợp với con người hơn. Trước thế kỷ XX, ba công nghệ chiếu sáng truyền thống của loài người là: Cháy sáng, chiếu sáng bằng đèn dây tóc và đèn phóng điện huỳnh quang. Ba công nghệ truyền thống đã đạt được những tiến bộ đáng kể trong hơn 200 năm qua, nhưng hiệu quả chuyển đổi năng lượng trong chiếu sáng chỉ đạt trong khoảng từ 1% đến tối đa là 25%.

Sang cuối thế kỷ XX, công nghệ chiếu sáng thứ tư ra đời, đó là chiếu sáng trạng thái rắn mà tiếng Anh là Solid-State Lighting (SSL). SSL là thể loại ánh sáng

nhân tạo phát ra từ các linh kiện phát quang làm từ điôt phát quang bán dẫn vô cơ (LEDs), hữu cơ (OLED) hay polymer (PLED). Đó là những nguồn sáng mới, trong tương lai gần có thể thay thế cho các đèn sợi đốt, đèn phóng điện trong chất khí (đèn huỳnh quang). SSL là công nghệ chiếu sáng hiệu suất cao đang được phát triển mạnh mẽ trên thế giới. LED chiếu sáng còn gọi là WLED, WLED hiện nay có thể đạt hiệu suất 180 lm/W, lớn hơn nhiều lần hiệu suất của đèn huỳnh quang (80 lm/W) [15, 16, 17, 39, 50, 63, 65, 67, 70, 74, 77, 87, 89, 93]. Hình 1. 1 là biểu đồ thống kê và dự đoán về hiệu suất của một số nguồn sáng hiện tại và tương lai.



Hình 1. 1. Lịch sử phát triển của các loại đèn chiếu sáng và dự báo trong tương lai

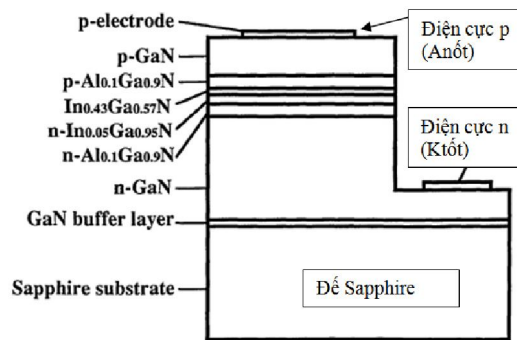
Hình 1. 1 cho thấy LED và OLED là hai loại nguồn sáng mới chỉ xuất hiện nhưng có tốc độ phát triển rất nhanh và có quang thông vượt trội hơn hẳn các loại đèn khác. Theo dự đoán cho tới năm 2020 OLED và LED sẽ đạt hiệu suất 200 lm/W và thay thế toàn bộ các loại đèn khác.

1.2. Cấu tạo và nguyên lý hoạt động của LED

LED - Light Emitting Diode, được gọi là điốt phát quang, là một lớp chuyển tiếp P-N được chế tạo trên bán dẫn có vùng cấm thẳng với cấu trúc P-N tiếp giáp đơn hay tiếp giáp dị thể [1, 16, 61, 87]. Khi phân cực thuận LED phát ánh sáng [77]. Cấu trúc thực của LED được làm từ vật liệu bán dẫn loại n thường là GaAs hoặc $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$, sau đó pha tạp chất tạo một lớp p trên bán dẫn loại n này sẽ thu được một lớp chuyển tiếp dị chất. LED hoạt động từ vùng tử ngoại gần đến vùng hồng ngoại gần. Trong vùng hồng ngoại gần, nhiều chất bán dẫn 2 thành phần được sử dụng để làm LED vì có hiệu suất cao do vùng cấm thẳng, ví dụ như GaAs ($\alpha_g=0,87 \mu\text{m}$), GaSb ($1,7 \mu\text{m}$), InP ($0,92 \mu\text{m}$), InAs ($3,5 \mu\text{m}$), InSb ($7,3 \mu\text{m}$). Các hợp chất 3 hay bốn thành phần có vùng cấm thẳng cũng được sử dụng rộng rãi. Mặc dù hiệu suất lượng tử của nó còn thấp, nhưng các vật liệu này có ưu điểm là có thể điều chỉnh được bước sóng bức xạ của chúng bằng cách thay đổi thành phần, ví dụ như $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ phát quang trong dải sóng từ $0,75$ đến $0,87 \mu\text{m}$ và $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ phát từ $1,1$ đến $1,6 \mu\text{m}$. Để hoạt động trong vùng tử ngoại và khả kiến, một số vật liệu có vùng cấm nghiêng cũng được dùng như GaN, GaP, GaAs_{1-x} . Những vật liệu này thường được pha tạp với một số nguyên tử tạp chất thích hợp, chúng đóng vai trò là những tâm tái hợp để làm tăng tái hợp bức xạ.

LED xanh dương làm từ InGaN được phát minh đầu tiên do Shuji Nakamura của công ty Nichia Corporation vào năm 1994 [59-61]. Hai kỹ thuật mấu chốt là cấy GaN trên lớp nền Saphia và tạo lớp bán dẫn P từ GaN (do Isamu Akasaki và H. Amano phát triển ở Nagoya). Năm 1995, Alberto Barbieri tại phòng thí nghiệm ĐH Cardiff đã nghiên cứu và giới thiệu LED "tiếp xúc trong suốt" có công suất, hiệu suất cao bằng cách dùng Indi thiếc ôxít. Sự ra đời của LED xanh da trời cộng với LED hiệu suất cao nhanh chóng dẫn đến sự ra đời LED trắng đầu tiên dùng $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$. Hợp chất này có tên khác là YAG, là lớp phủ để trộn ánh sáng vàng với ánh sáng xanh da trời cho ra ánh sáng trắng. Năm 2006, Nakamura được trao giải thưởng công nghệ thiên niên kỷ cho phát minh này [60].

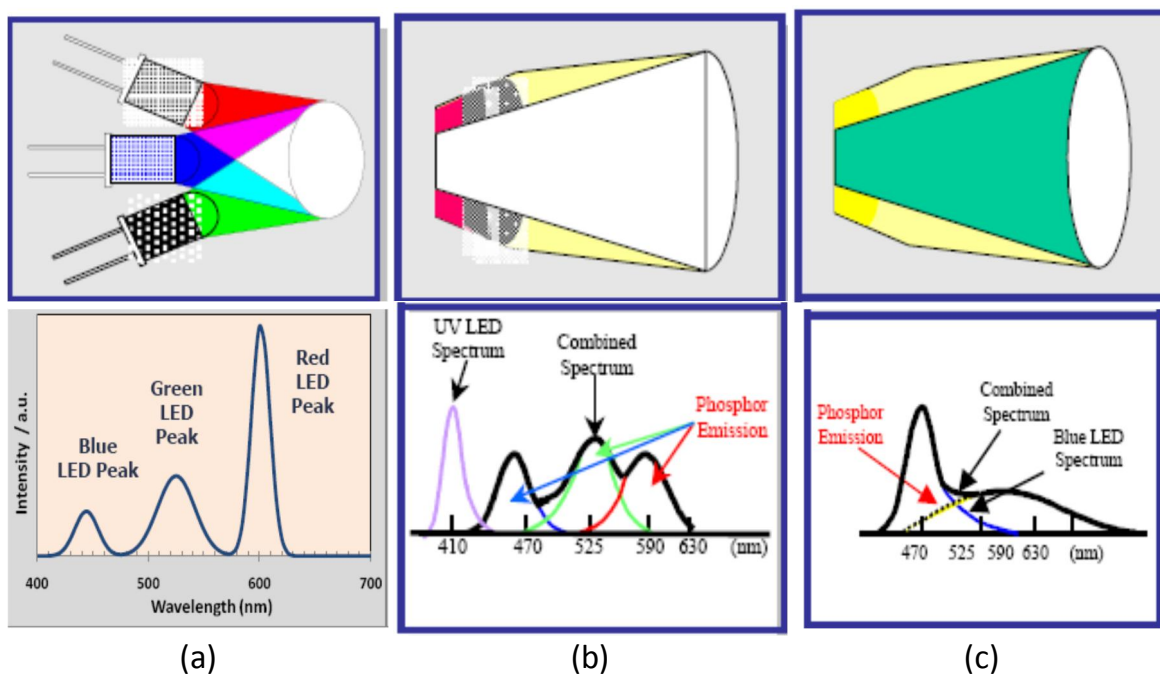
Theo tác giả Shuji Nakamura và cộng sự chip violet LED InGaN với độ rộng phổ 10 nm, đỉnh phát quang 400 nm đã được phát triển nhưng với hiệu suất và công suất còn thấp, tương ứng khoảng 1,6% và 1 mW. Nhóm Shuji Nakamura đã cải thiện hiệu suất cũng như công suất của chip LED InGaN bằng việc thay đổi chiều dày lớp hoạt động (active layer) trong chip LED InGaN. Chip LED InGaN với cấu hình đa giếng lượng tử (multi-quantum-well: MQW) đã được chế tạo với chiều dày giếng và thành giếng khoảng 30 \AA [59]. Cấu trúc của chip LED blue InGaN có dạng như trong Hình 1. 2



Hình 1. 2. Cấu trúc chip LED blue InGaN.

Màng nitride nhóm III-V được tạo bởi phương pháp MOCVD (metalorganic chemical vapor deposition - lắng đọng bằng phương pháp hóa học vô cơ-kim loại) trên đế Sapphire với định hướng (0001), mặt C, chiều dày 2 inch. Chip LED blue InGaN bao gồm lớp đệm GaN dày 300 \AA , được tạo ở nhiệt độ khoảng 550°C . Tiếp theo lớp bán dẫn loại n (GaN:Si) được chế tạo bằng pha tạp Si vào GaN với chiều dày $4 \mu\text{m}$ bao gồm các lớp như $\text{Al}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}:\text{Si}$ dày 1000 \AA , $\text{In}_{0,05}\text{Ga}_{0,95}\text{N}:\text{Si}$ dày 500 \AA , lớp không pha tạp $\text{In}_{0,43}\text{Ga}_{0,57}\text{N}$ dày 20 \AA , lớp bán dẫn loại p- $\text{Al}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}:\text{Mg}$ với bề dày 1000 \AA , và lớp bán dẫn p- GaN:Mg dày $0,5 \mu\text{m}$. Vùng hoạt động (active region) có dạng cấu trúc một giếng lượng tử (SQW) bao gồm lớp giếng $\text{In}_{0,43}\text{Ga}_{0,57}\text{N}$ dày 20 \AA được kẹp giữa lớp bán dẫn loại n- $\text{In}_{0,05}\text{Ga}_{0,95}\text{N}$ dày 500 \AA và lớp thành là bán dẫn loại p- $\text{Al}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}$ dày 1000 \AA . Số phân tử gram của In trong lớp hoạt động InGaN được thay đổi từ 0,2 đến 0,7 nhằm mục đích thay đổi bước sóng đỉnh của chip LED InGaN từ màu blue đến màu vàng. Trong luận án sử dụng các chip LED blue với bước sóng đỉnh quanh vùng 460 nm .

Bản chất của LED là tạo ra ánh sáng đơn sắc, để có thể tạo ra ánh sáng trắng cần kết hợp nhiều thành phần ánh sáng khác nhau. Hiện nay có 3 phương pháp chính để tạo thành ánh sáng trắng (Hình 1. 3). Phương pháp thứ nhất gọi là phương pháp RGB [88]. RGB là phương pháp kết hợp 3 LED có các màu thuộc vùng màu đỏ (R), màu xanh lá cây (G) và màu xanh dương (B) cho mắt ta cảm giác trắng. Phương pháp thứ 2 là dùng LED cực tím cùng với các lớp phủ phot pho có 3 màu đỏ, xanh lá cây và xanh dương (RGB) đặt ngay sát lõi chip LED cực tím [59, 61, 70, 89]. Ánh sáng cực tím phát ra sẽ kích thích các lớp phot pho đỏ và sinh ra các photon xanh dương, xanh lá cây và đỏ. Phương pháp thứ 3 tạo ra LED trắng phổ biến hiện nay là dùng LED có chip bằng InGaN phát ra ánh sáng xanh dương, bao quanh là một lớp phủ phot pho màu vàng [39, 63]. Các photon xanh dương phát ra từ lõi sẽ kích thích lớp phot pho sinh ra các photon màu vàng, xanh dương kết hợp với màu vàng sẽ cho màu trắng. Đây là phương pháp dễ thực hiện và thân thiện với môi trường.



Hình 1. 3. Các phương pháp chế tạo LED trắng: (a) RGB LEDs, (b) LED tử ngoại + RGB phosphor and (c) LED xanh dương + bột phosphor vàng.

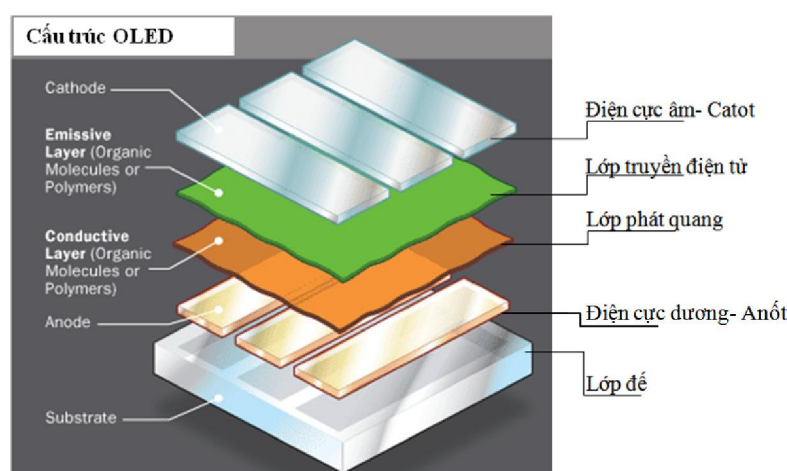
Ưu điểm của đèn LED là kết cấu gọn nhẹ, linh hoạt, tính thẩm mỹ cao, sản phẩm đa dạng, phong phú và có thể ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau: quảng cáo, trang trí, chiếu sáng nội ngoại thất, chiếu sáng nền thiết bị hiển thị, ...

1.3. Cấu tạo và nguyên lý hoạt động của OLED

Vật liệu phát quang hữu cơ được bắt đầu nghiên cứu vào thập kỷ 70 khi các nhà nghiên cứu tìm ra độ dẫn của các hệ vật liệu polymer có thể thay đổi từ chất điện môi thành “kim loại” bằng cách pha tạp hoá học. Polymer dẫn điện đầu tiên - polyacetylen - được chế tạo bởi Shirakawa [13, 16, 45]. Bước đột phá trong nghiên cứu về polymer, khi các khám phá tiếp theo do Heeger và MacDiarmid [20] chỉ ra rằng polymer tăng độ dẫn lên gấp 12 lần bằng cách pha tạp oxy hóa. Kết quả này đã khiến các nhà khoa học trên cả thế giới quan tâm đến các vật liệu này. Việc phát triển các màng mỏng có khả năng phát quang khi được đặt vào nó một điện áp thuận (hiện tượng điện phát quang hữu cơ) được bắt đầu vào những năm 1980 thông qua các công trình của Tang và Van Slike [80], họ đã chứng minh được quá trình điện phát quang của các polymer bán dẫn bằng cách chế tạo linh kiện diode phát quang hữu cơ hai lớp thông qua phương pháp bốc bay các vật liệu “phân tử” ở nhiệt độ thấp trong chân không. Các linh kiện này bao gồm một lớp truyền lỗ trống diamine nhân thơm và lớp phát quang Alq₃ (8-hydroxyquinoline aluminium) [6, 7, 51, 54, 85]. Các sản phẩm thương mại đầu tiên dựa trên các diode phát quang hữu cơ đã được thương mại hoá vào cuối thế kỷ thứ 19 [73, 75].

Tương tự như một diode phát quang vô cơ (LED), một diode phát quang hữu cơ (OLED) là một linh kiện bán dẫn thể rắn có độ dày vài trăm nanomet (bao gồm nhiều lớp màng mỏng khác nhau). OLED có thể bao gồm 3 lớp cơ bản đó là 2 lớp điện cực và 1 lớp hoạt động (lớp polymer) [6, 10, 16, 17, 19, 23, 25, 32, 34, 73, 75]. Để cải thiện hiệu suất của OLED, thường có thêm các lớp truyền điện tử (electron transport layer - ETL) và truyền lỗ trống (hole transport layer - HTL) kẹp hai bên lớp điện phát quang (Electroluminescence layer - EL). Chức năng của anode là cung cấp các lỗ trống điện tích dương và vật liệu trong suốt dẫn điện thường sử dụng làm

anode là ITO. Điện cực cathode cung cấp điện tử cho lớp hữu cơ. Các hạt tải electron và lỗ trống được phun vào lớp hữu cơ phát quang mỏng, ở trong đó chúng sẽ hình thành các exciton. Quá trình phát sáng trong OLED dựa trên cơ sở phun điện tích dương và điện tích âm từ các điện cực vào tổ hợp các lớp hữu cơ. Kết quả cuối cùng là chúng tự kết hợp để hình thành các exciton và có thể tái hợp phát sáng. Hình 1. 4 là sơ đồ cấu trúc của một OLED.



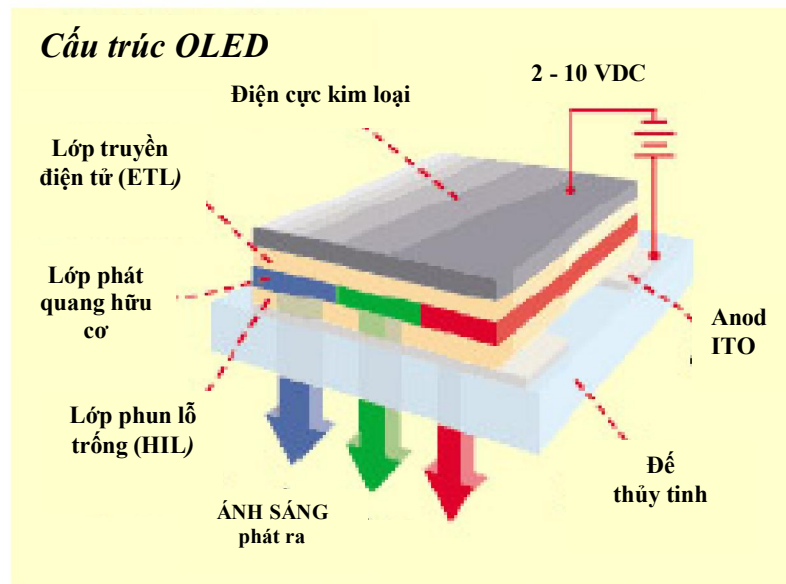
Hình 1. 4. Cấu tạo OLED

- **Tấm đế** (substrate) - là các tấm nhựa trong suốt hay thủy tinh, trên đó người ta tạo lớp Anốt mỏng trong suốt. Tấm nền có tác dụng đỡ cho toàn bộ các lớp của OLED.
- **Anốt** (trong suốt) - Anốt tạo ra các lỗ trống mang điện dương khi có một dòng điện chạy qua linh kiện. Màng trong suốt ITO hay ZnO:Al ...thường được sử dụng làm Anốt.
- **Các lớp hữu cơ** - các lớp này được tạo thành từ các phân tử hữu cơ hay polymer.
- **Lớp truyền lỗ trống (HTL)** - lớp này được làm từ các phân tử hữu cơ có nhiệm vụ truyền lỗ trống từ Anốt về lớp EL. Màng truyền lỗ trống HTL thường được sử dụng như: CuPc, PEDOT, PEDOT-PSS, PVK, NBP, TPD.... và một số tạp loại p như F4TCNQ...

- **Lớp truyền điện tử (ETL)** - lớp này thường được chế tạo từ các chất hữu cơ phân tử thấp, như Alq₃, ETL có nhiệm vụ truyền điện tử từ Ktốt về lớp EL.
- **Lớp điện phát sáng (EL)** - lớp này được làm từ các phân tử hữu cơ hoặc polymer dẫn điện. Trong nhiều công trình, các tác giả phân biệt OLED chế tạo từ polymer dẫn bằng từ PLED. Điện tử và lỗ trống gặp nhau ở trong lớp này tạo thành exciton, trong thời gian rất ngắn exciton tan rã (hay cặp hạt tái hợp) phát ra ánh sáng. Tùy thuộc vào bản chất của lớp EL, OLED có thể phát ra ánh sáng trong vùng tử ngoại hoặc khả kiến.
- **Ktốt** (có thể trong suốt hoặc không tùy thuộc vào loại OLED) - Ktốt sẽ tạo ra các electron khi có dòng điện chạy qua linh kiện. Kim loại thường dùng làm Ktốt như Al, Ag, Ag-Mg, Ca ...

Tương tự như LED trắng, việc tạo ra ánh sáng trắng của OLED (WOLED) là do tổng hợp của nhiều màu khác nhau trong vùng khả kiến. Việc tạo ra ánh sáng với các màu khác nhau quyết định bởi thành phần hữu cơ trong lớp phát quang. Các chất hữu cơ với màu phát quang khác nhau có thể được chế tạo theo từng đơn lớp hoặc được trộn tổng hợp trong một lớp [36, 38, 62, 66].

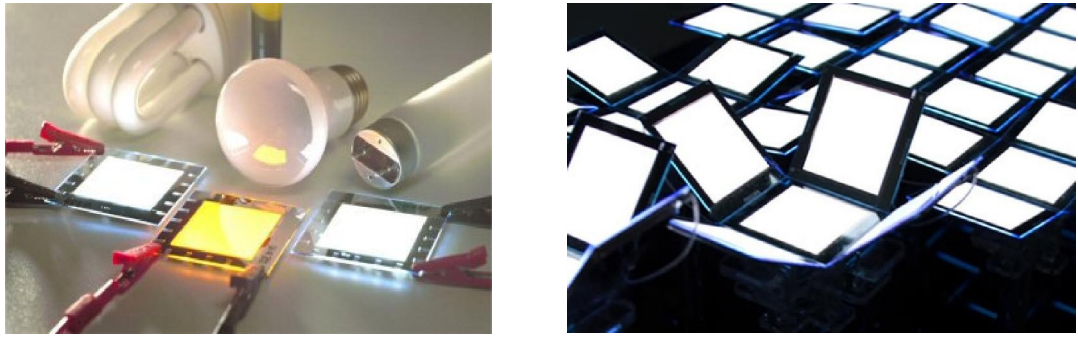
Hình 1. 5 là cấu trúc cơ bản của một diode phát quang hữu cơ phát ánh sáng trắng (WOLED) với lớp phát quang là tổng hợp của 3 loại polymer có khả năng phát quang 3 màu cơ bản: màu đỏ, màu xanh da trời (green) và màu xanh dương (blue).



Hình 1. 5. Cấu trúc WOLED cơ bản

OLED hoạt động dựa trên cơ sở phun điện tích dương và điện tích âm từ các điện cực vào các lớp hữu cơ, kết quả cuối cùng là chúng hình thành các exciton và có thể tái hợp phát sáng. Màu của sự phát sáng phụ thuộc vào quá trình chọn polymer hoặc các phân tử nhỏ (tạp của lớp phát sáng) thích hợp. Các electron được phun từ vật liệu có công thoát thấp, trong khi đó các lỗ trống được phun từ vật liệu có công thoát cao.

WOLED phát ra ánh sáng trắng sáng hơn, đồng nhất hơn ánh sáng phát ra bởi đèn huỳnh quang. Do các OLED có thể chế tạo thành các tấm lớn nên chúng có thể dùng để thay thế các đèn huỳnh quang hiện đang được dùng nhiều trong các tòa nhà và căn hộ. Việc sử dụng các WOLED có thể giảm đáng kể điện năng cho việc chiếu sáng.

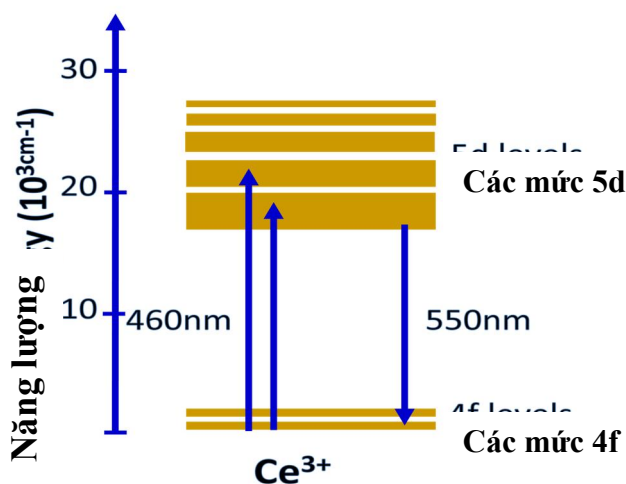


Hình 1. 6. Một số sản phẩm OLED của hãng Philip có thể thay thế cho các đèn chiếu sáng thông thường.

1.4. Vật liệu phát quang sử dụng cho chiếu sáng rắn

Trong chiếu sáng rắn, vật liệu có vai trò rất quan trọng. Việc cải thiện hiệu suất quang phát quang cũng như điện phát quang sẽ cải thiện được hiệu suất và chất lượng của nguồn sáng. Đối với linh kiện phát sáng vô cơ (LED), vật liệu phát quang chủ yếu được sử dụng là phosphor phát quang có công thức cấu tạo là $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ (YAG:Ce). Hiện nay, LED đã được chế tạo với sự kết hợp thêm các thành phần phát quang là chấm lượng tử bán dẫn. Đối với linh kiện phát sáng hữu cơ (OLED) vật liệu phát quang thường được sử dụng là các polymer kết hợp có hiệu suất phát quang cao như MEH-PPV, PVK... Các đặc điểm, tính chất của vật liệu polymer sẽ được trình bày rõ hơn trong chương 2 và chương 3.

YAG là vật liệu tinh thể thuộc nhóm khoáng vật garnet. Khi YAG được pha tạp Cerium sẽ có khả năng hấp thụ mạnh vùng ánh sáng xanh dương (460 nm) và phát xạ ra vùng ánh sáng từ 500 đến 650 nm [9, 21, 22, 26, 27, 50-52, 55, 56, 66] là do sự dịch chuyển điện tử từ mức 5d xuống 4f trong nguyên tử Ce (Hình 1. 7).



Hình 1. 7. Cấu trúc mức năng lượng của ion Ce

1.5. Các đại lượng đo nguồn sáng

Có nhiều đại lượng đặc trưng cho nguồn sáng như quang thông, cường độ sáng, độ chói, độ rọi, độ trung... [3]

1.5.1. Quang thông, phổ năng lượng của một số nguồn sáng

Trong chiếu sáng, cùng một cường độ bức xạ lại gây ra hiệu quả cảm nhận ánh sáng khác nhau đối với mắt người tùy năng lượng của nó. Đường cong độ nhạy của mắt $V(\lambda)$ đánh giá ảnh hưởng này. Quang thông là đại lượng đặc trưng cho tổng cường độ bức xạ của nguồn sáng trong không gian. Đơn vị của quang thông là lumen, kí hiệu lm. Quang thông của nguồn sáng được tính theo công thức (1.1).

$$\Phi = K \int_{380}^{760} W_{\lambda} V_{\lambda} d\lambda \quad (1.1)$$

trong đó:

- W_{λ} là hàm phân bố năng lượng theo bước sóng
- $V(\lambda)$ là hàm độ nhạy tương đối của mắt theo bước sóng
- $K = 683 \text{ lm/W}$ là hệ số chuyển đổi cường độ bức xạ sang cảm nhận thị giác.

Dưới đây là bảng thống kê quang thông của một số loại nguồn sáng thông dụng:

Bảng 1. 1. Quang thông của một số nguồn sáng thông dụng

| Nguồn sáng | Quang thông(Lm) |
|--------------------------|-----------------|
| Đèn sợi đốt 60W | 685 |
| Đèn compact 11W | 560 |
| Đèn huỳnh quang 40W | 2.700 |
| Đèn Na cao áp 400W | 47.000 |
| Đèn Halogen kim loại 2kW | 180.000 |

Đo quang thông là phép đo quan trọng nhất trong các phép trắc quang nguồn sáng. Về mặt lý thuyết, khi biết sự phân bố cường độ sáng của một nguồn sáng trong không gian, người ta có thể tính toán trực tiếp ra quang thông của nó bằng biểu thức:

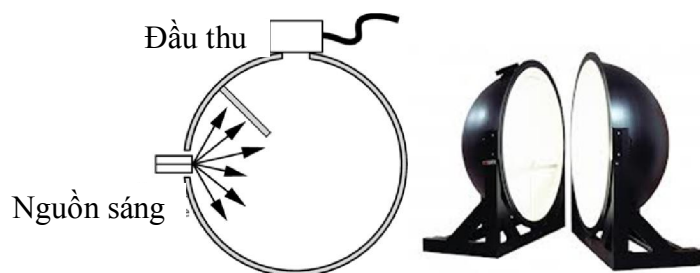
$$\Phi = \int_0^{4\pi} I d\Omega \quad (1.2)$$

Trong đó I là cường độ sáng của nguồn sáng phát ra trong góc khối $d\Omega$.

Nếu nguồn sáng là đẳng hướng thì:

$$\Phi = \int_0^{4\pi} I d\Omega = 4\pi I \quad (1.3)$$

Tuy nhiên người ta không thể căn cứ vào các biểu thức (1.2) và (1.3) để xác định quang thông của một nguồn sáng vì yêu cầu thao tác quá phức tạp và không thể loại trừ hết ánh sáng kí sinh. Mặt khác, người ta cũng không thể dễ dàng định ra các phần tử của góc khối $d\Omega$ trong toàn bộ không gian được. Vì vậy, trên thực tế người ta chế tạo ra một thiết bị “nhốt” toàn bộ ánh sáng do nguồn sáng phát ra trong một thiết bị gọi là quả cầu tích phân (Intergrating sphere) (Hình 1. 8)



Hình 1. 8. Quả cầu tích phân.

Khi cần phân tích hoặc xác định cường độ phát sáng phụ thuộc vào bước sóng phổ nguồn sáng, người ta dùng một thiết bị gọi là máy quang phổ. Trong các hệ đo quang thông, máy quang phổ được gắn vào đầu ra của quả cầu tích phân. Kết hợp với phần mềm chuyên dụng ta thu được phổ bức xạ của nguồn sáng với các thông số như Hệ số hoàn màu, nhiệt độ màu, công suất...

1.5.2. Nhiệt độ màu của nguồn sáng

Nhiệt độ màu là một khái niệm được rút ra từ định luật bức xạ của Planck. Một vật khi nóng, phổ phát xạ thay đổi theo nhiệt độ. Khi nghiên cứu bức xạ của một vật đen tuyệt đối Planck đã phát hiện ra, ở một nhiệt độ T nhất định thì vật sẽ phát ra một quang phổ liên tục với cường độ thay đổi theo công thức 1.5 - công thức Planck [70]. Tần số ánh sáng được phát xạ mạnh nhất phụ thuộc vào nhiệt độ tuyệt đối của vật. (ví dụ một vật nếu có nhiệt độ là 1500K (khoảng hơn 1200 °C) thì sẽ phát ra ánh sáng có màu cam là mạnh nhất, vật có nhiệt độ là 3000K thì phát ra ánh sáng vàng mạnh nhất.

$$I(\lambda, T) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right) - 1} \quad (1.5)$$

trong đó:

I : là cường độ bức xạ của vật đen tuyệt đối (công suất trên mỗi đơn vị góc khối theo bước sóng)

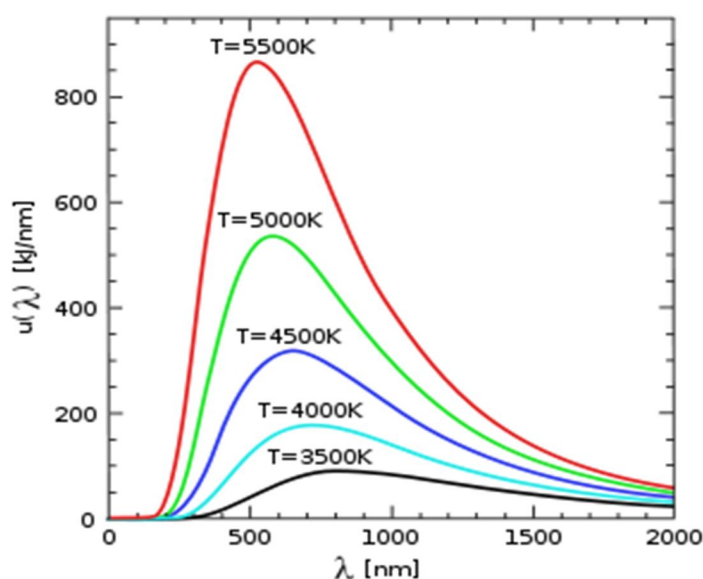
T : là nhiệt độ của vật đen tuyệt đối

H : là hằng số Planck

c : là vận tốc ánh sáng

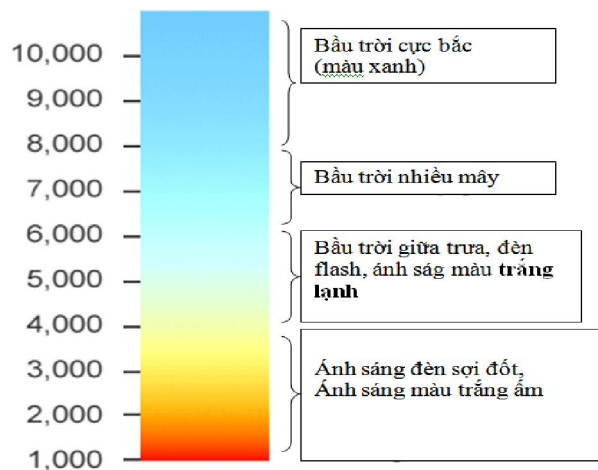
K : là hằng số Boltzmann

Nhiệt độ màu của nguồn được tính theo Kelvin, diễn tả màu của nguồn sáng so với màu của vật đen được nung nóng từ 2000 đến 10000 K. Nói chung nhiệt độ màu không phải là nhiệt độ thực của nguồn sáng mà là nhiệt độ của vật đen tuyệt đối cho khi được đốt nóng đến nhiệt độ này thì ánh sáng do nó bức xạ có phổ hoàn toàn giống với phổ của nguồn sáng khảo sát. Hình 1. 9 là phổ bức xạ của vật đen tuyệt đối theo nhiệt độ.



Hình 1. 9. Phổ bức xạ của vật đen tuyệt đối theo nhiệt độ

Nhiệt độ màu cho ta cảm giác định tính về vùng cực đại trong phổ năng lượng của nguồn sáng [71]. Ta nói ánh sáng đèn sợi đốt là ánh sáng “ấm” vì có phổ năng lượng cực đại nằm ở vùng bức xạ màu đỏ (Hình 1. 10), còn ánh sáng đèn huỳnh quang là ánh sáng “lạnh” vì có phổ năng lượng cực đại giàu màu xanh da trời [3].



Hình 1. 10. Nhiệt độ màu trong đơn vị Kelvin

Người ta phân biệt ba loại nguồn sáng:

- Ánh sáng nóng làm tăng thêm màu đỏ và cam cho đồ vật, làm sẫm đi các màu xanh và lam. Màu nóng cho cảm giác nặng nề về khối lượng hơn so với các màu khác và gây tâm lý kích thích, tạo cảm giác vui tươi, hưng phấn, gây tăng huyết áp, tăng nhịp thở. Màu cam ảnh hưởng tốt đến hệ tiêu hóa, màu vàng kích thích sự làm việc trí óc.
- Ánh sáng trung tính (trắng) gây ấn tượng lạnh lùng và trống rỗng nhưng nó làm tăng độ chói và sự tác động của các màu sắc đúng. Việc chiếu sáng cho các công trình có kiểu dáng đơn giản với yêu cầu chiếu sáng đồng đều trên các mặt công trình thường sử dụng nguồn sáng này. Màu trắng cho ta cảm giác nhẹ nhàng về khối lượng và xa xôi về khoảng cách. Màu lục, lam cho ta cảm giác tươi mát, làm dịu đi sự kích thích, tạo cảm giác bình yên thư giãn. Màu tím ngoài cho ta cảm giác lạnh, buồn chán, thụ động uể oải.
- Ánh sáng lạnh phù hợp cho những lúc thư giãn nghỉ ngơi, thường được sử dụng ở những nơi công cộng có không gian rộng, khu vực có nhiều cây xanh.

Bảng 1. 2. Nhiệt độ màu của một số nguồn sáng.

| Nguồn sáng | Nhiệt độ màu(K) |
|-----------------------------------|-----------------|
| Bầu trời xanh | 100.000-30.000 |
| Ánh sáng trời mây | 6.000-8.000 |
| Đèn huỳnh quang ánh sáng ban ngày | 6.200 |
| Đèn huỳnh quang ánh sáng ấm | 3.000 |
| Đèn Metal halide | 4.100 |
| Đèn sợi đốt | 2.500 |
| Ngọn nến | 1.800 |

1.5.3. Chỉ số truyền đạt màu (CRI- Colour Rendering Index)

Chỉ số truyền đạt màu hay còn được gọi là Hệ số hoàn màu là một đặc trưng và cũng là chỉ tiêu rất quan trọng đối với mọi nguồn sáng, nó phản ánh chất lượng của nguồn sáng thông qua sự cảm nhận đúng hay không đúng màu của các đối tượng được chiếu sáng. Ta thấy rằng cùng với một vật nhưng khi chiếu sáng bằng các nguồn sáng khác nhau thì nó sẽ thể hiện màu khác nhau. Hệ số hoàn màu của một nguồn sáng là đại lượng đánh giá mức độ trung thực về màu sắc của vật được chiếu sáng bằng nguồn sáng ấy, so với trường hợp được chiếu sáng bằng ánh sáng ban ngày. Để đo Hệ số hoàn màu của một nguồn sáng người ta sử dụng các mẫu màu chuẩn để so sánh, số mẫu thường là 8 đến 15 mẫu [3, 18, 28, 36, 38, 39, 87]. Hệ số hoàn màu của nguồn sáng cần đo được tính tại mỗi màu làm chuẩn so sánh và được tính theo công thức 1.6

$$R_i = 100 - 4,6\Delta E_i \quad (1.6)$$

Trong đó ΔE_i là độ chênh lệch về năng lượng của nguồn sáng với màu chuẩn.

Hệ số hoàn màu CRI của nguồn sáng là trung bình của các Hệ số hoàn màu R_i tính theo công thức 1.7

$$CRI = \frac{1}{15} \sum R_i \quad (1.7)$$

Người ta quy định chỉ số CRI bằng không đối với ánh sáng đơn sắc và bằng 100 đối với ánh sáng tự nhiên ban ngày hoặc bức xạ của vật đen tuyệt đối. CRI ảnh hưởng nhiều đến màu của vật, cụ thể là: $CRI < 50$ màu bị biến đổi nhiều; $50 < CRI < 70$, màu bị biến đổi ít; $70 < CRI < 85$, màu ít bị biến đổi; $CRI > 85$, sự thể hiện màu rất tốt, sử dụng trong các công trình chiếu sáng yêu cầu chất lượng màu cao.

Tóm tắt chương 1

Ánh sáng và chiếu sáng là nhu cầu không thể thiếu của con người. Khoa học công nghệ hiện đại đang ngày càng cải thiện nguồn sáng với công suất cao, tổn hao năng lượng thấp và thân thiện môi trường. Đèn LED với việc phủ các lớp phát quang tạo ra ánh sáng trắng (WLED) và điôt phát quang hữu cơ (OLED) cho mục đích chiếu sáng là mục tiêu nghiên cứu và triển khai của nhiều tập thể khoa học trên thế giới và ở nước ta.

Sử dụng vật liệu tổ hợp nano trong OLED và WLED có thể nâng cao chất lượng nguồn sáng thông qua việc cải thiện, điều chỉnh Hệ số hoàn màu (CRI) thích hợp cho các đối tượng cần chiếu sáng, trong đó có chiếu sáng dân dụng.

Chương 2

PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM, PHÂN TÍCH VÀ CHẾ TẠO MẪU

2.1. Phương pháp thực nghiệm

2.1.1. Phương pháp chế tạo tổ hợp phát quang hữu cơ sử dụng trong OLED.

Hiệu suất của linh kiện OLED phụ thuộc vào xác suất hình thành exciton từ các cặp điện tử - lỗ trống được bơm vào các lớp polymer của linh kiện. Xác suất hình thành các exciton phụ thuộc vào nhiều yếu tố như độ dày các lớp phát quang, lớp truyền điện tử, lỗ trống, đặc tính tiếp xúc giữa các lớp, đặc biệt là giữa điện cực và các lớp polymer. Hiện nay hiệu suất quang của OLED chỉ mới đạt khoảng 16,7 lm/W. Hiệu suất quang của OLED phụ thuộc nhiều vào xác suất hình thành các exciton. Xác suất hình thành các exciton trong polymer thuần khiết chưa cao do các điện tích bị bắt giữ tại các bẫy (các bẫy là các sai hỏng, lỗ hỏng trong màng polymer xuất hiện trong quá trình chế tạo, đặc biệt là trong giai đoạn quay phủ li tâm). Hơn nữa, mật độ trạng thái exciton singlet nhỏ hơn so với exciton triplet (tỷ lệ 1: 3) [5, 6], vì thế hiệu suất phát quang của OLED chế tạo từ polymer thuần khiết chưa cao. Hiện nay đã có nhiều cải tiến để tăng xác suất hình thành các exciton như pha tạp các hạt nano bán dẫn, các chấm lượng tử vào trong polymer để làm tăng khả năng truyền dẫn của lỗ trống cũng như điện tử. Trong luận án này chúng tôi đã sử dụng các lớp vật liệu polymer tổ hợp nano để chế tạo OLED có thể khắc phục một phần các hạn chế nêu trên. Việc pha trộn các nano bán dẫn vào trong các lớp polymer sẽ cải thiện được hiệu suất OLED là do sự xuất hiện của các tiếp xúc dị thể của các polymer với các chất truyền điện tích như nano ôxit kim loại, các polymer dẫn điện... Các polymer thường là các chất truyền lỗ trống. Do vậy, chúng thường được sử dụng trong các tiếp xúc dị thể với các chất nhận điện tử khác nhau. Nhóm các chất nhận điện tử bao gồm: Các polymer (CN-PPV...), Các ôxit kim loại (TiO_2 , SnO_2 ...), Các phân tử nhỏ (C_{60} , perylene...), Các hạt nano của các bán dẫn vô cơ (CdSe , PbS ...) ...

Có hai phương pháp để chế tạo vật liệu polymer tổ hợp nano TiO_2 và Polymer:

+ Các hạt nano TiO_2 được phân tán vào trong polymer tạo thành dung dịch hỗn hợp polymer và hạt nano xen kẽ đồng nhất.

+ Lớp màng polymer và lớp màng TiO_2 được trải phủ xen kẽ tạo thành lớp màng kép chuyển tiếp dị chất.

Trong luận án này chúng tôi sử dụng các hạt nano ôxít kim loại TiO_2 kết hợp với polymer MEH-PPV bằng cách thứ nhất để chế tạo OLED với các phương pháp sử dụng như: Phương pháp oxi hoá nhiệt, Phương pháp quay phủ ly tâm (Spin-coating), Phương pháp bốc bay nhiệt.

Trong dung dịch tổ hợp, các hạt nano được phân tán trong polymer bằng phương pháp cơ học, khi trải màng các hạt nano được polymer bao bọc xung quanh, tạo thành màng tổ hợp.

Khi màng được tạo bằng phương pháp quay phủ ly tâm với tốc độ quay thích hợp, dưới tác dụng của lực li tâm các hạt nano dễ dàng bám được vào các chuỗi polymer, tạo ra rất nhiều biên tiếp xúc polymer/hạt nano hoàn hảo, bền chặt. Sự xuất hiện của các hạt nano như TiO_2 làm cho bề mặt của màng tổ hợp gồ ghề hơn trong giới hạn thang đo nanomet, tăng diện tích bề mặt của màng, tạo ra rất nhiều biên tiếp xúc polymer/hạt nano bán dẫn kích thước nanomet trong màng tổ hợp.

2.1.2. Phương pháp chế tạo OLED

Một linh kiện OLED bao gồm nhiều lớp vật liệu vô cơ và hữu cơ khác nhau. Đối với mỗi lớp ta có các phương pháp chế tạo khác nhau. Với lớp làm điện cực Ktốt và Anốt thường được sử dụng phương pháp bốc bay nhiệt, phương pháp phun xạ để chế tạo. Các màng mỏng polymer sử dụng làm lớp truyền điện tử, lớp truyền lỗ trống và lớp phát quang được chế tạo bằng các phương pháp sau:

- **Bốc bay trong chân không** [4]: Trong buồng chân không, các chất hữu cơ được đặt trong chén sứ, hóa hơi bằng cách đốt thuyên điện trở (bao quanh chén). Hơi của chất hữu cơ sẽ ngưng tụ trên đế hình thành màng mỏng.

Màng mỏng hữu cơ như Alq_3 hay LiF được chế tạo bằng phương pháp này.

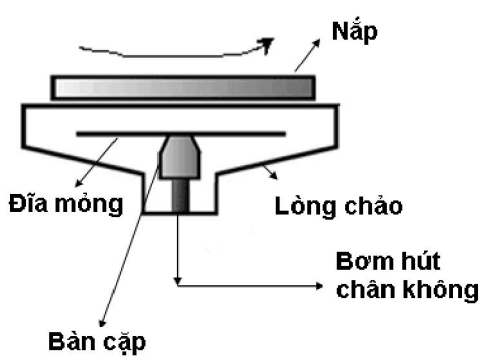
- **Lắng đọng pha hơi hữu cơ** (organic vapor phase deposition - OPVD): trong một buồng phản ứng áp suất thấp có tường nóng, một chất khí vận chuyển sẽ truyền tải các phân tử hữu cơ bốc hơi tới các tấm đế, tại đó chúng ngưng tụ thành các tấm phim mỏng. Trong phương pháp này thường sử dụng thêm chất khí vận chuyển sẽ tăng hiệu quả và giảm giá thành chế tạo các OLED.
- **In phun mực** (inkjet printing): Với công nghệ in phun, các polymer được phun rải lên các tấm đế giống như mực được phun rải lên trên giấy trong khi in. Công nghệ phun mực giúp giảm đáng kể giá thành sản xuất các OLED và cho phép các OLED được in lên trên các tấm film lớn tức là có thể tạo ra các màn hiển thị rất lớn như các màn hình TV 80 inch hay các bảng thông báo điện tử.
- **Quay phủ li tâm**: Phương pháp thông dụng nhất được sử dụng để chế tạo màng mỏng polymer là quay phủ li tâm (spin-coating). Các polymer thường được hòa tan trong dung môi như xylene, cloruaform,... tạo thành dung dịch có độ nhớt hợp lí. Dung dịch này được nhỏ giọt lên đế, rồi thực hiện quay li tâm với tốc độ và thời gian tối ưu cho linh kiện cụ thể.

2.1.2.1. Phương pháp quay phủ ly tâm (Spin-coating)

Đây là phương pháp đơn giản và rất phù hợp khi chế tạo màng polymer dẫn điện. Phương pháp này có thể tạo ra màng với chiều dày đồng nhất do sự cân bằng giữa lực li tâm (hướng ra ngoài) và lực nhớt (hướng vào trong), không làm thay đổi cấu trúc, chiều dài chuỗi polymer, không đòi hỏi chân không cao như các phương pháp lắng đọng pha hơi vật lý. Quy trình chế tạo đơn giản là một trong những ưu điểm nổi trội được lựa chọn để chế tạo các linh kiện quang điện tử hữu cơ, đặc biệt là các OLED và pin mặt trời. Các màng polymer dẫn có thể được chế tạo bằng phương pháp bốc bay bằng chùm tia điện tử, song phương pháp này cho thấy có thể dễ gây các chuỗi polymer làm ảnh hưởng tới tính chất quang và điện của màng polymer dẫn điện. Với các ưu điểm trên cộng với điều kiện thí nghiệm cho phép,

chúng tôi lựa chọn phương pháp quay phủ li tâm để chế tạo màng tổ hợp cấu trúc nano cho OLED.

Giải đồ cấu tạo của máy quay phủ li tâm được trình bày trên Hình 2. 1. Các màng mỏng của luận án được thực hiện trên máy quay phủ li tâm của khoa Vật lý kỹ thuật & công nghệ nano - ĐH Công nghệ - ĐH Quốc gia Hà Nội.



(a)



(b)

Hình 2. 1. Đĩa quay phủ li tâm (a), Máy quay phủ li tâm Delta 6 RC (b)

2.1.2.2. Phương pháp bốc bay nhiệt

Chế tạo màng bằng phương pháp bốc bay trong chân không là một trong những phương pháp được sử dụng khá phổ biến khi chế tạo màng mỏng.

Phương pháp bốc bay nhiệt được sử dụng để tạo màng điện cực Ktốt nhôm cho OLED. Nhôm được đặt trong thuyền điện trở làm từ dây Vonfram, uốn dạng giỏ, đặt trong chân không cao, cỡ khoảng 10^{-5} torr. Khi có dòng điện chạy qua, thuyền được đốt nóng lên đến nhiệt độ bằng hoặc cao hơn nhiệt độ hoá hơi của nhôm, nhôm sẽ hoá hơi bay lên và được lắng đọng trên để tạo thành màng. Phương pháp bốc bay nhiệt cũng được sử dụng để bốc bay lớp truyền điện tử Alq_3 và lớp màng siêu mỏng LiF để tạo tiếp xúc Alq_3/LiF có hiệu suất truyền điện tử cao.

Trong luận án, các màng mỏng trên được bốc bay bằng hệ bốc bay nhiệt Ulvac VPC 260 của Bộ môn Vật lý chất rắn - Đại học Khoa học tự nhiên, TP HCM (Hình 2. 2).



Hình 2. 2. Hệ chế tạo OLED tích hợp dựa trên Glovebox và hệ bốc bay nhiệt.

Ưu điểm của phương pháp này là có thể chế tạo được màng mỏng với độ sạch cao, thiết bị kỹ thuật đơn giản, dễ chế tạo các màng từ những vật liệu có nhiệt độ hoá hơi thấp. Nhược điểm của phương pháp là không bốc bay được những vật liệu có nhiệt độ nóng chảy và hoá hơi cao, chiều dày của màng trên diện tích bốc bay rộng không đồng đều....

Đặc trưng quang điện của linh kiện được khảo sát trên hệ đo LCS-100 Khoa VLKT & CNNN, trường Đại học Công nghệ.

2.1.3. Phương pháp chế tạo bột nano YAG:Ce³⁺

Trong luận án chúng tôi đã sử dụng hai loại bột phát quang phosphor YAG:Ce³⁺. Một loại thương mại và một loại tự tổng hợp. Có nhiều phương pháp chế tạo bột YAG:Ce³⁺ như phương pháp đồng kết tủa [52, 79, 83, 86, 92], phương pháp mạng polymer, hay phương pháp sol-gel [11, 12, 58, 59, 90, 94]. Trong luận án này chúng tôi đã sử dụng phương pháp sol-gel ở nhiệt độ thấp để chế tạo bột nano YAG:Ce³⁺.

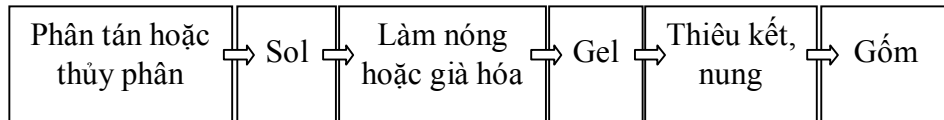
Phương pháp sol-gel là phương pháp dễ thực hiện với dụng cụ thí nghiệm đơn giản, dễ dàng tạo hình dạng cho vật liệu khối, có nhiệt độ tổng hợp thấp, vật liệu có độ

đồng đều cao, có thể pha tạp với nồng độ cao, ít xảy ra hiện tượng kết đám...

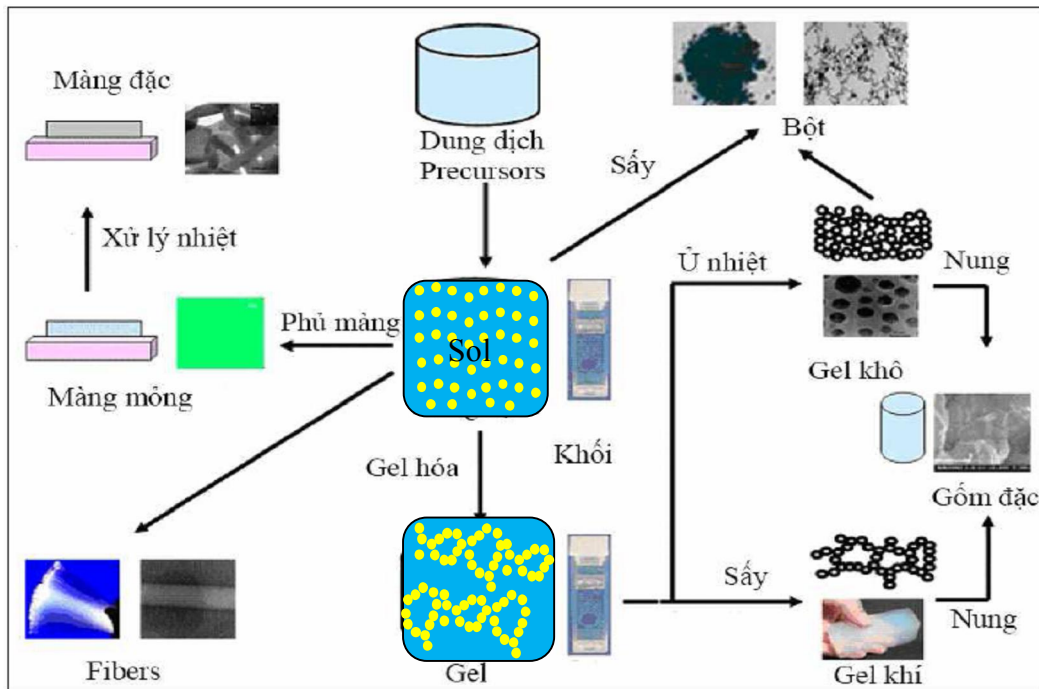
Chúng ta đã biết rằng sol là một dạng huyền phù chứa các tiểu phân có đường kính khoảng 1÷100 nm phân tán trong chất lỏng, còn gel là một dạng chất rắn - nửa rắn (solid-semi rigide) trong đó vẫn còn giữ dung môi trong hệ chất rắn dưới dạng chất keo hoặc polyme. Để tổng hợp gốm theo phương pháp này, trước hết cần chế tạo sol trong một chất lỏng thích hợp bằng một trong hai cách sau:

- Phân tán chất rắn không tan từ cấp hạt lớn chuyển sang cấp hạt của sol trong các máy xay keo.
- Dùng dung môi để thủy phân một tiền chất (precursor) cho tạo thành dung dịch keo. Ví dụ dùng nước để thủy phân alcoxyl kim loại để tạo thành hệ keo oxit của kim loại đó.

Từ sol được xử lý hoặc để lâu dần cho già hoá thành gel. Đun nóng gel cho tạo thành sản phẩm. Có thể tóm tắt phương pháp sol-gel theo sơ đồ sau:



Quy trình tổng hợp vật liệu bằng phương pháp Sol-Gel được mô tả trong Hình 2. 3.



Hình 2. 3. Quy trình tổng hợp vật liệu bằng phương pháp sol-gel.

2.1.4. Phương pháp chế tạo tổ hợp phát quang hữu cơ - vô cơ sử dụng cho WLED.

Tổ hợp phát quang hữu cơ + vô cơ dùng để chế tạo WLED được chế tạo theo phương pháp giống như phương pháp hòa trộn hai loại vật liệu với nhau như phương pháp chế tạo tổ hợp polymer và TiO_2 . Tuy nhiên trong tổ hợp này bột vô cơ có kích thước khá lớn hơn so với polymer, nên hai thành phần vô cơ và hữu cơ được hòa tan, phân tán trong một dung dịch thứ 3 như Toluene và keo PMMA, sau đó tổ hợp được khuấy cơ học, khuấy từ và rung siêu âm trong thời gian nhất định tạo thành một dạng dung dịch đồng nhất.

Quy trình chế tạo được thực hiện theo 3 bước sau:

Bước 1:

- Khuấy cơ học hỗn hợp YAG:Ce + PMMA.
- Khuấy từ hỗn hợp MEH-PPV + Toluene

Bước 2: Khuấy cơ học 3 hỗn hợp thu được của bước 1.

Bước 3: Chế tạo mẫu: Quay phủ li tâm trên đế thủy tinh và phủ trên chip LED xanh dương.

2.1.5. Phương pháp chế tạo WLED

Như được trình bày trong chương 1, có 3 phương pháp chính để chế tạo WLED. Trong luận án này chúng tôi đã sử dụng phương pháp thứ 3 để chế tạo LED ánh sáng trắng. Quy trình chế tạo một WLED được thực hiện theo 3 bước chính sau:

- Bước 1. Lắp ghép LED xanh dương:

LED xanh dương được chế tạo bằng cách lắp ghép các linh kiện đơn lẻ như chip LED InGaN, đế tản nhiệt, dây vàng, thấu kính.

- Bước 2. Chế tạo tổ hợp phát quang:

Tổ hợp phát quang được chế tạo từ nhiều thành phần phát quang khác nhau như YAG:Ce, MEH-PPV, QDs CdSe/ZnS.

- Bước 3. Chế tạo WLED:

Tổ hợp phát quang được phủ trên chip LED xanh dương với thể tích khác nhau.

Bước 1 được thực hiện trên máy hàn MECH –EL Serial: 5662, Model: 709, Volts: 115 (Hình 2. 4 a và máy hàn dây vàng Ball bonding procedure Model 4524 Semiautomatic Mode và HYBOND Model 626 (Hình 2. 46 b).



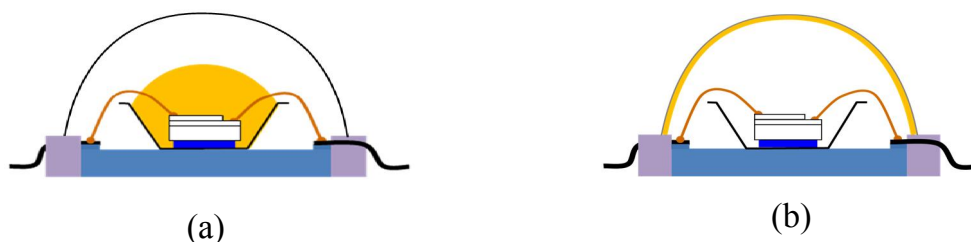
(a)



(b)

Hình 2. 4. (a): Máy hàn MECH –EL Serial: 5662, Model: 709, Volts: 115 (Thiết bị tại phòng thí nghiệm của GS. TS Từ Trung Chấn, TP HCM),
(b): Máy hàn dây vàng HYBOND Model 626 Multipurpose Digital Thermosonic Wire Bonder

Trong bước 3, việc chế tạo WLED có thể thực hiện theo 2 phương pháp: Tổ hợp phát quang được phủ trực tiếp lên chip LED và lên lớp vỏ LED (Hình 2. 5).



Hình 2. 5. Phương pháp chế tạo WLED bằng việc phủ tổ hợp phát quang lên LED xanh dương: (a) phủ trực tiếp lên chip LED, (b) phủ trực tiếp lên mặt trong của vỏ của LED.

Phương pháp phủ trực tiếp lên chip LED xanh dương là phương pháp truyền thống. Phương pháp này có ưu điểm là dễ thực hiện. Tuy nhiên lại tốn nguyên vật liệu, có ảnh hưởng đến độ ổn định của chip LED do hiện tượng nhiệt và cho phân bố cường độ theo góc không đồng đều. Phương pháp phủ gián tiếp lên chip LED là phương pháp hiện nay được sử dụng chủ yếu. Phương pháp này chỉ có yếu điểm là khó thực hiện đối với LED nhỏ. Tuy nhiên trên diện rộng thì phương pháp này lại rất thuận tiện và đặc biệt phù hợp với các hệ đèn LED phẳng lớn như Panel LED. Phương pháp này còn có nhiều ưu điểm nữa như tốn ít vật liệu, LED có sự phân bố cường độ đồng đều và không gây ra hiệu ứng nhiệt ảnh hưởng đến độ ổn định của chip. Trong luận án chúng tôi đã sử dụng phương pháp phủ trực tiếp để chế tạo WLED.

2.2. Các phương pháp phân tích và đặc trưng tính chất

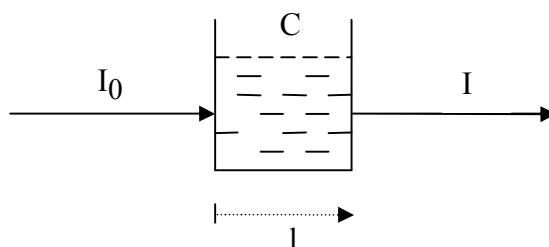
2.2.1. Phương pháp khảo sát tính chất quang và phát quang của vật liệu

2.2.1.1. Phép đo phổ hấp thụ

Phương pháp quang phổ hấp thụ là phương pháp dựa trên khả năng hấp thụ chọn lọc các bức xạ rơi vào dung dịch chất nghiên cứu, độ hấp thụ này phụ thuộc vào nồng độ chất phân tán trong dung dịch. Đo phổ hấp thụ là một phương pháp định lượng xác định nồng độ của các chất thông qua độ hấp thụ của dung dịch. Từ

kết quả phổ hấp thụ của vật liệu ta có thể chọn được dải phổ kích thích phù hợp nhất cho vật liệu đó. Sử dụng phương pháp Tauc Plot có thể tính được độ rộng vùng cấm của vật liệu từ kết quả đo phổ hấp thụ.

Để đo phổ hấp thụ của vật liệu, chúng ta sử dụng máy quang phổ hấp thụ. Máy quang phổ hấp thụ có hai loại chính: Máy quang phổ hấp thụ một chùm tia và Máy quang phổ hấp thụ hai chùm tia. Cả hai loại đều hoạt động theo định luật Lambert Beer. Cho chùm ánh sáng có độ dài sóng xác định có thể thấy được (VIS) hay không thấy được (UV - NIR) đi qua vật thể hấp thụ (thường ở dạng dung dịch) (Hình 2. 6). Dựa vào lượng ánh sáng đã bị hấp thụ bởi dung dịch mà suy ra nồng độ (hàm lượng) của dung dịch đó.



Hình 2. 6. Sơ đồ đo độ hấp thụ

Ta có:
$$I_0 = I_A + I_R + I \tag{2.1}$$

Trong đó:

I_0 : Cường độ ban đầu của nguồn sáng.

I : Cường độ ánh sáng sau khi đi qua dung dịch.

I_A : Cường độ ánh sáng bị hấp thụ bởi dung dịch.

I_R : Cường độ ánh sáng phản xạ bởi thành cuvet và dung dịch, giá trị này được loại bỏ bằng cách lặp lại 2 lần đo.

Người ta thường dùng các phản ứng hóa học để chuyển các hợp chất cần xác định không có màu sang các hợp chất có màu mà mắt người có thể quan sát được. Bằng cách đo độ hấp thụ hoặc so sánh cường độ màu của dung dịch cần nghiên cứu với cường độ màu của dung dịch đã biết trước nồng độ (dung dịch chuẩn), ta có thể

suy ra nồng độ của chất cần xác định. Mọi liên hệ phụ thuộc giữa cường độ màu và hàm lượng được thể hiện qua định luật Lambert - Beer.

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon l C \quad (2.2)$$

trong đó:

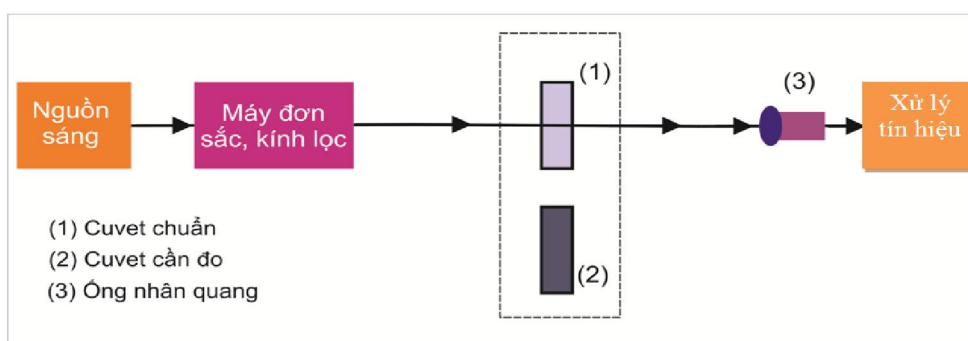
A: Độ hấp thu.

C: Nồng độ (mol L^{-1}).

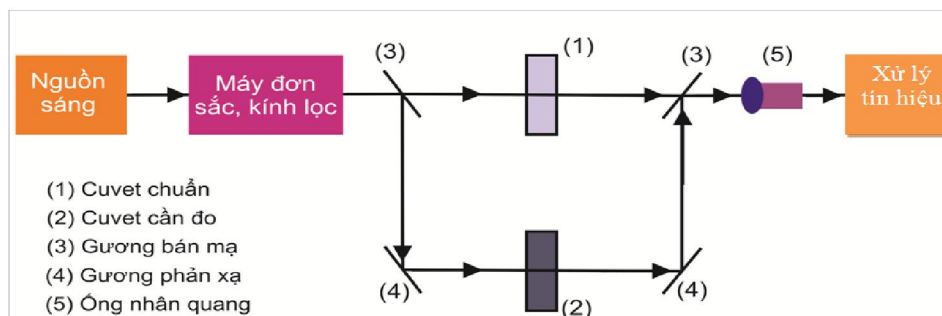
L: Chiều dày lớp dung dịch (cm)

ε : Hệ số hấp thụ phân tử hoặc hệ số dập tắt ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)

Thông thường có hai loại máy quang phổ hấp thụ: loại một chùm tia (Hình 2. 7) và loại hai chùm tia (Hình 2. 8)



Hình 2. 7. Máy quang phổ hấp thụ một chùm tia



Hình 2. 8. Máy quang phổ hấp thụ hai chùm tia

Trong máy quang phổ một chùm tia phải đo hai lần: một lần với cuvet chỉ chứa dung môi, một lần với cuvet chứa dung dịch cần phân tích. Trong cả hai lần đo phải giữ cường độ chùm sáng tới không đổi. Điều này là khó đảm bảo và dẫn tới kết quả không chính xác. Để loại trừ nhược điểm này người ta dùng máy quang phổ hai chùm tia. Chùm sáng tới được tách làm 2, một chùm đi qua cuvet đựng dung môi chuẩn, một chùm đi qua cuvet đựng dung dịch cần đo. Sau đó hai chùm tia được bố trí cùng đi vào máy thu tín hiệu để xác định tỷ số biên độ và quy ra độ hấp thụ A của mẫu đo.

Phép đo độ hấp thụ có thể tiến hành với một vài bước sóng đơn sắc xác định, đặc trưng, khi đó có thể chỉ cần một đèn đơn sắc kết hợp với kính lọc hoặc dùng một tia laser cho bước sóng thích hợp.

Thông thường phép đo phổ hấp thụ được tiến hành với một vùng phổ rộng với bước sóng có thể thay đổi liên tục. Các nguồn sáng hay dùng trong đo phổ hấp thụ là đèn Wolfram - Halogen cho phổ liên tục trong miền khả kiến và hồng ngoại gần, đèn D₂, H₂, cho phổ liên tục trong miền tử ngoại... Tốt hơn cả là dùng một laser màu có thể thay đổi liên tục được bước sóng trong vùng phổ hấp thụ cần nghiên cứu.

Phổ hấp thụ biểu thị mối quan hệ giữa cường độ hay hệ số hấp thụ ánh sáng của vật liệu với bước sóng ánh sáng chiếu vào vật liệu. Phép đo phổ hấp thụ quang học cho ta rất nhiều thông tin về vật liệu như: độ rộng vùng cấm quang, dự đoán bước sóng huỳnh quang của vật liệu nếu vật liệu phát quang, hiệu ứng kích thước lượng tử, ước tính kích thước của các chấm lượng tử, và các dịch chuyển quang học, ước tính độ dày lớp vật liệu...

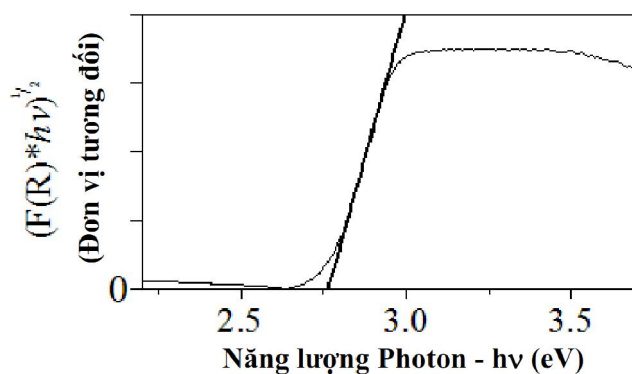
Trong luận án, phép đo phổ hấp thụ được lựa chọn để xác định vùng phổ kích thích phát quang phù hợp và bên cạnh đó còn sử dụng để tính toán độ rộng vùng cấm của màng polymer thuần nhất, màng polymer tổ hợp cấu trúc nano. Để tính độ rộng vùng cấm của dung dịch, ta sử dụng phương pháp Tauc Plot.

Tauc Plot là một phương pháp dùng để xác định độ rộng vùng cấm của chất bán dẫn [81]. Theo hàm Kubelka-Munk, $F(R)$, cho độ hấp thụ của mẫu được tính từ

độ phản xạ của nó theo công thức 2.3:

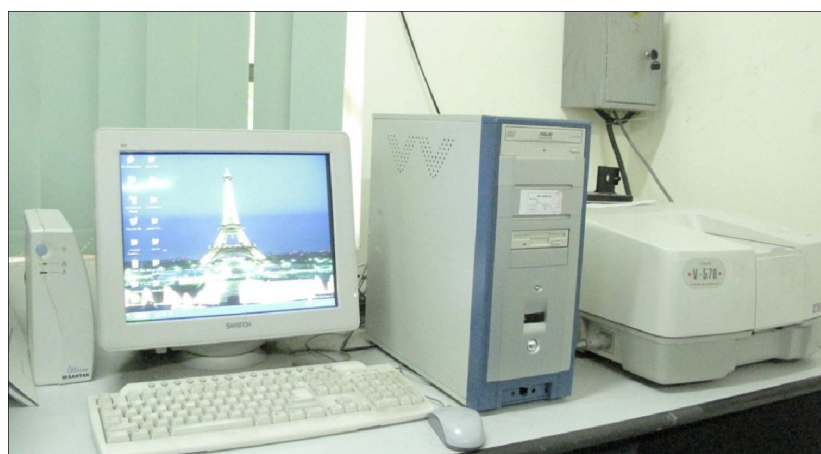
$$F(R) = (1-R)^2 / 2R \quad (2.3)$$

Với các chất bán dẫn, phương pháp Tauc Plot chính là vẽ đồ thị của căn bậc hai của độ hấp thụ và năng lượng photon $((F(R)E)^{1/2})$ theo năng lượng của photon. Trên đường cong sẽ có một phần là tuyến tính- đường thẳng. Nếu kéo dài đường thẳng cắt trục hoành ở đâu sẽ cho ta giá trị của vùng cấm của chất bán dẫn (Hình 2. 9).



Hình 2. 9. Phương pháp Tauc Plot xác định độ rộng vùng cấm chất bán dẫn.

Trong luận án này chúng tôi đã sử dụng hệ đo phổ hấp thụ UV/VIS-NIR Jasco V570 của trường Đại học Công nghệ - Đại học Quốc gia Hà Nội (Hình 2. 10)



Hình 2. 10. Hệ đo phổ hấp thụ UV/VIS-NIR Jasco V570

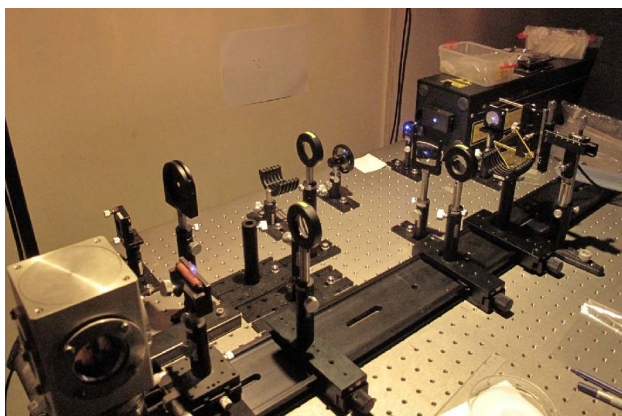
2.2.1.2. Phép đo phổ quang huỳnh quang

Phổ huỳnh quang biểu diễn mối quan hệ giữa cường độ huỳnh quang và

bước sóng phát quang khi vật liệu nhận ánh sáng kích thích nào đó. Phổ huỳnh quang cho biết bước sóng đỉnh phát quang, các dịch chuyển quang học của điện tử của các tâm phát quang, các quá trình truyền năng lượng giữa các tâm phát quang...

Với mục đích nghiên cứu của đề tài, chúng tôi sử dụng phổ huỳnh quang để nghiên cứu đặc tính quang phát quang của vật liệu phát quang vô cơ, hữu cơ và của tổ hợp phát quang kết hợp giữa vô cơ và hữu cơ. Kết quả đo phổ huỳnh quang được kết hợp với kết quả đo phổ hấp thụ để đưa ra kết luận chính xác hơn về khả năng sử dụng nguồn sáng xanh dương để kích thích tổ hợp phát quang vô cơ và hữu cơ phát ra ánh sáng thứ cấp để tạo thành ánh sáng trắng.

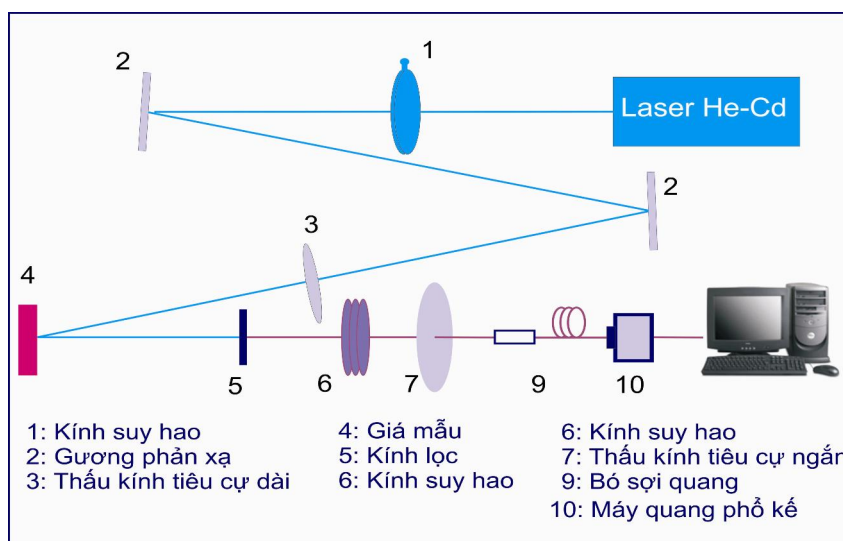
Phổ huỳnh quang của các chất phát quang và tổ hợp của chúng được khảo sát bằng hệ Quang phổ phân giải cao (high resolution spectrometer Model Microspec-235b) tại Phòng thí nghiệm Vật lý Cooperman, Viện Khoa học Vật liệu (Hình 2.11). Độ phân giải khoảng 0,02 nm nhờ máy đơn sắc IHR550 với cách tử 1800 GR/mm, đầu thu CCD Synnapse làm lạnh đến -70°C , và độ lặp lại 0,075 nm.



Hình 2. 11. Hệ đo huỳnh quang phân giải cao

Phương pháp đo quang huỳnh quang cho phép nghiên cứu các chuyển dời điện tử xảy ra trong bán dẫn và các tâm phát quang. Các phổ tương ứng ghi nhận được phân giải càng cao càng giúp xác định chính xác các quá trình vật lý liên quan tới hệ hạt tải. Để đạt được mục đích trên, một số kỹ thuật ghi phổ khác nhau đã được xây dựng như: huỳnh quang dừng phân giải phổ cao, huỳnh quang kích thích xung/phân giải thời gian, huỳnh quang phụ thuộc nhiệt độ và mật độ kích thích...

Hình 2. 12 dưới đây trình bày sơ đồ khối một hệ đo huỳnh quang sử dụng để đo huỳnh quang của mẫu chế tạo. Tín hiệu kích thích từ nguồn sáng được chiếu trực tiếp lên mẫu để kích thích các điện tử từ trạng thái năng lượng thấp lên trạng thái bị kích thích, tín hiệu huỳnh quang phát ra do quá trình hồi phục của điện tử được phân tích qua máy đơn sắc và thu nhận qua đầu thu (thường là CCD hoặc ống nhân quang điện) để biến đổi thành tín hiệu điện đưa vào máy tính. Ở đây ta sử dụng laser He- Cd kích thích ở hai bước sóng 442 nm và 325 nm. Laser được đi qua kính suy hao 1 để giảm bớt cường độ. Kính lọc 1 có tác dụng cho cả hai bước sóng 325 và 442 nm. Sau khi qua kính lọc laser được phản xạ qua các gương 2. Nhờ thấu kính hội tụ 3, laser được hội tụ trên bề mặt của mẫu cần đo (4). Mẫu cần đo được gắn trên một bộ giá mẫu được thiết kế riêng, có thể dịch chuyển 2 chiều. Toàn bộ tín hiệu huỳnh quang phát ra từ mẫu được thấu kính hội tụ 7, hội tụ lên đầu bó sợi quang 9 để đưa vào phổ kế. Tín hiệu từ phổ kế được đưa ra máy tính và được xử lý bằng phần mềm chuyên dụng. Để loại bỏ tín hiệu laser phản xạ từ bề mặt của mẫu, hệ có sử dụng kính lọc 5. Trong trường hợp cường độ huỳnh quang lớn, chúng ta sử dụng các kính suy hao 6 để giảm bớt cường độ huỳnh quang.



Hình 2. 12. Sơ đồ khối hệ đo huỳnh quang

Sau khi nhận được năng lượng kích thích, vật liệu phát quang, phổ phát quang được phân tích qua máy đơn sắc. Yêu cầu phân giải của máy đơn sắc dựa trên thực

tế đối tượng phát huỳnh quang dải rộng hay hẹp. Tín hiệu quang sau đó được biến đổi thành tín hiệu điện nhờ vào đầu thu và được xử lý điện tử, tính toán theo những phương pháp vật lý khác nhau. Có thể đo huỳnh quang dừng hay xung bằng việc sử dụng nguồn kích thích là dừng hay xung, phần xử lý tín hiệu điện tất nhiên cũng phải phù hợp để đạt hiệu quả đáp ứng yêu cầu nghiên cứu vật lý. Khi đo dừng, kỹ thuật tách sóng đồng bộ được áp dụng để loại bỏ nhiễu. Phổ được ghi trong quá trình này là tích phân các quá trình dừng. Kết quả đầu tiên có thể nhận được từ huỳnh quang là cường độ (tỷ lệ với mật độ tâm phát quang và xác suất chuyển dời) của các chuyển dời điện tử tương ứng với các mức khác nhau. Các mức năng lượng này có thể thuộc về một số loại tâm phát quang riêng. Trong vật liệu thực bao giờ cũng xảy ra quá trình phát quang sau khi kích thích, các quá trình này có thể phân biệt với nhau theo phổ riêng phần nằm ở các mức năng lượng tương ứng khác nhau. Tuy nhiên, nếu các phổ này nằm chồng chập với nhau thì cần đo phổ phân giải thời gian để nghiên cứu riêng từng thành phần phổ, tương ứng từng loại tâm phát quang.

2.2.2. Phương pháp khảo sát kích thước bột YAG:Ce³⁺

Bột phát quang YAG:Ce được khảo sát kích thước hạt bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) S-4800 và S-3400N (Hình 2. 13 a, Hình 2. 13 b), hệ phân tích kích thước hạt dựa trên hiện tượng tán xạ ánh sáng, LB-550 (dynamic light scattering particle size analyzer) (Hình 2. 14) [14, 42, 43, 44]. Với các mẫu YAG:Ce thương mại có kích thước lớn, việc sử dụng SEM có thể cho kết quả khá chính xác. Với các mẫu YAG:Ce tự tổng hợp, có kích thước cỡ nano nên ngoài việc khảo sát kích thước hạt bằng FE-SEM chúng tôi còn xây dựng hệ phân tách mẫu dưới dạng hơi nano có tên gọi là “Nano Steam Technique”- NST hay “Bụi nano” (BNN) để khảo sát kích thước hạt bằng hệ LB-550. Việc sử dụng hệ tạo hơi nano cho kết quả khá chính xác và thuận tiện.

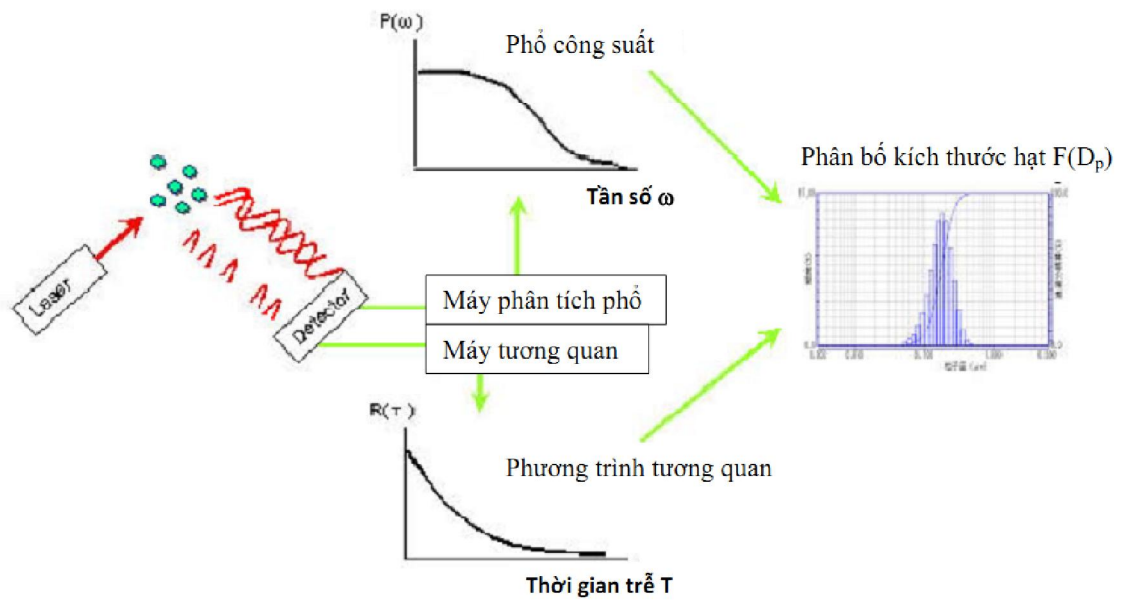


Hình 2. 13. (a): Kính hiển vi điện tử quét S-4800 Hitachi, (b): Kính hiển vi điện tử quét S-3400N Hitachi.



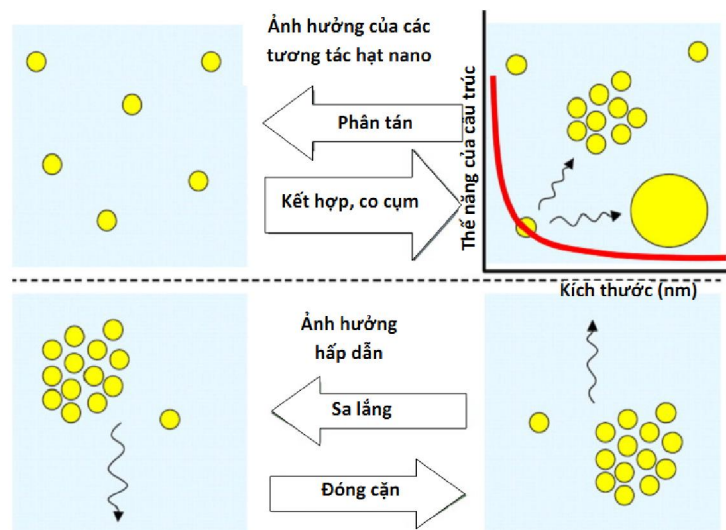
Hình 2. 14. Hệ đo kích thước hạt LB-550.

Phương pháp tán xạ ánh sáng động học (Dynamic light scattering technique - DLS) thường được sử dụng để đo kích thước của hạt trong dải nano mét. DLS dựa vào sự chuyển động ngẫu nhiên Brown của các hạt và hiệu ứng Doppler. DLS đo sự ảnh hưởng tán xạ do sự chuyển động Brown của hạt trong thể huyền phù. LB-550 sử dụng dạng Fourier biến đổi nhanh hoặc hàm tương quan để tạo ra phổ công suất từ dao động của ánh sáng tán xạ. Từ phổ công suất ta thu được sự phân bố kích thước hạt (Hình 2. 15) [14, 37, 43, 62]. Phương pháp này có thể xác định được kích thước hạt trong dải từ 1 nm đến 6000 nm.



Hình 2. 15. Sơ đồ, nguyên lý hệ đo kích thước hạt LB-550

Với phương pháp DLS, mẫu cần được phân tán vào trong dung dịch như nước hoặc dung dịch hoạt động bề mặt. Khi mẫu bột được phân tán trong dung dịch, hiệu ứng kết đám là khó tránh khỏi. Đặc biệt là với các mẫu có kích thước nhỏ cỡ nano mét, chúng sẽ kết đám với nhau do hiệu ứng tương tác của các hạt nano. Sự kết đám của các hạt nano dẫn đến thế năng của các hạt sẽ thay đổi và giảm (Hình 2. 16) [72].



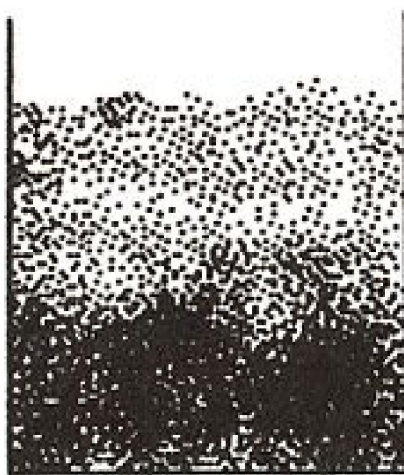
Hình 2. 16. Sự tương tác của các hạt nano và trọng lực như là hai nhân tố chính ảnh hưởng đến sự ổn định của các hạt nano.

Như vậy việc phân tán mẫu cần đo vào trong dung dịch thường cho kết quả kích thước hạt lớn hơn kích thước thực của mẫu. Chính vì vậy, luận án đã xây dựng hệ tạo bụi nano- BNN để chuẩn bị mẫu trước khi tiến hành đo kích thước hạt bằng LB-550.

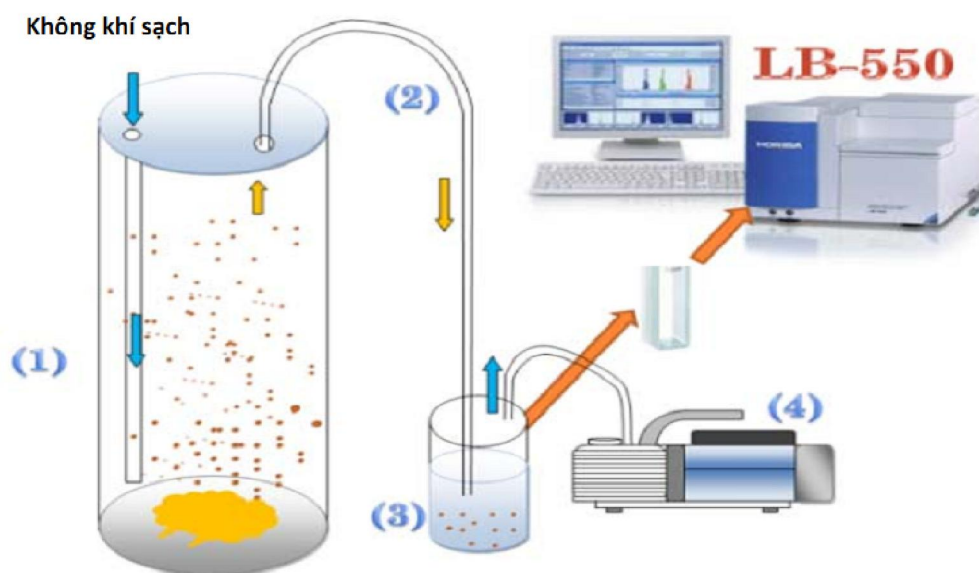
Chúng ta biết rằng khi các hạt có kích thước nhỏ trong dung dịch hay trong không khí do tác dụng của trọng lực, chúng sẽ di chuyển xuống dưới với một vận tốc $v = \mu mg$, trong đó m là khối lượng của hạt, g là gia tốc trọng trường và μ là độ linh động của hạt trong môi trường đó (phụ thuộc vào độ nhớt của môi trường). George Stokes đã chỉ ra rằng độ linh động của hạt hình cầu hoặc gần cầu với bán kính r là $\mu = 1/(6\pi\eta r)$ trong đó η là độ nhớt động học của môi trường. Trong trạng thái cân bằng động học, các hạt được phân bố theo sự phân bố cột (Hình 2.17), tuân theo phương trình 2.4:

$$\rho = \rho_0 e^{-mgh/k_B T} \quad (2.4)$$

Ở đây $\rho - \rho_0$ là sự chênh lệch mật độ của các hạt được phân tách bởi sự chênh lệch chiều cao h , k_B là hằng số Boltzmann và T là nhiệt độ tuyệt đối [55].



Hình 2. 17. Sự phân bố theo cột của các hạt kích thước nhỏ trong trạng thái cân bằng.



Hình 2. 18. Hệ bụi nano sử dụng để tách hạt nano của mẫu trước khi sử dụng hệ LB-550 đo kích thước hạt.

Hình 2. 18 là hệ tạo bụi nano để phân tách hạt nano, sử dụng để chuẩn bị mẫu trước khi sử dụng hệ LB-550 đo kích thước hạt. Mẫu dạng bột được cho vào trong bình thủy tinh (1), nhờ luồng không khí sạch (trong luận án sử dụng khí ni tơ) được thổi vào trong đám mẫu. Dưới tác dụng của luồng khí, mẫu sẽ phân tán vào trong không gian của bình thủy tinh (1). Các hạt có kích thước lớn sẽ dần chuyển động xuống đáy bình, các hạt có kích thước nhỏ sẽ lơ lửng trong không gian của bình và chuyển động theo dạng chuyển động Brown. Ở trạng thái cân bằng các thành phần bột có kích thước nano mét được hút và chuyển tới bình (3) nhờ bơm hút (4). Bình (3) đựng dung dịch, các hạt nano sẽ phân tán vào trong dung dịch bình (3). Với nồng độ thấp, các hạt nano sẽ lơ lửng trong dung dịch bình (3) và tham gia vào chuyển động Brown. Dung dịch bình (3) sẽ được chuyển tới hệ đo LB-550 để khảo sát kích thước hạt. Vai trò chính của hệ BNN là việc tách các thành phần hạt có kích thước nhỏ ra khỏi đám bột và hạn chế khả năng co cụm của các hạt nhỏ tạo ra các hạt lớn hơn. Hơn nữa, phương pháp BNN có thể được ứng dụng để làm giàu hạt nano hay cũng có thể làm phân đoạn, hay lọc các hạt nano với sự phân bố kích thước khác nhau.

2.2.3. Phương pháp khảo sát cấu trúc, độ đồng nhất của tổ hợp phát quang

2.2.3.1. Phương pháp hiển vi quang học

Ánh sáng trắng tạo ra bởi WLED là sự tổng hợp của thành phần phát quang thứ cấp là ánh sáng xanh dương phát ra từ chip LED xanh dương InGAN và thành phần phát quang thứ cấp, ánh sáng vùng xanh lá cây và đỏ của tổ hợp phát quang. Để ánh sáng trắng có được độ đồng đều cao thì tổ hợp phát quang phải đồng nhất. Việc chụp ảnh bằng kính hiển vi điện tử (SEM) hoặc bằng kính hiển vi quang học có thể đánh giá được độ đồng nhất trên bề mặt mẫu tổ hợp, nhưng khó đánh giá được độ đồng nhất bên trong. Chính vì vậy, việc khảo sát độ đồng nhất của lớp phủ tổ hợp được đánh giá bằng phép đo sự phân bố cường độ của WLED theo góc. Chiều dày của lớp phát quang thứ cấp cỡ milimet. Trong luận án chúng tôi sử dụng kính hiển vi quang học để khảo sát chiều dày của lớp màng tổ hợp phủ lên chip LED xanh dương. Độ dày của lớp phát quang thứ cấp có ảnh hưởng lớn đến các thông số của WLED như Hệ số hoàn màu, nhiệt độ màu, tọa độ màu... Sử dụng kính hiển vi quang học với độ phóng đại từ 200 đến 1000 lần để khảo sát độ dày lớp phát quang thứ cấp. Kính hiển vi quang học được sử dụng trong luận án là loại kính hiển vi phản xạ AX10 (Hình 2. 19) tại Phòng thí nghiệm Micro và Nano, trường Đại học Công nghệ, có gắn camera chụp ảnh bề mặt mẫu.



Hình 2. 19. Kính hiển vi quang học AX10 với độ phóng đại 1000 lần

2.2.3.2. Phương pháp hiển vi điện tử quét phân giải caoFE-SEM

Kính hiển vi điện tử quét (SEM) xuất hiện đầu tiên vào năm 1964, đã nhanh chóng trở thành công cụ mạnh để khảo sát vi cấu trúc của các cấu kiện cực nhỏ, đặc biệt trong công nghệ nano. Kính hiển vi điện tử quét gồm một nguồn phát (súng) tia điện tử được gia tốc với điện thế lớn cỡ vài chục đến 100 kV và được hội tụ bởi một hệ thấu kính để thu được một chùm tia điện tử hẹp. Chùm điện tử này được điều khiển để quét trên bề mặt mẫu. Từ các tín hiệu thu được do tương tác của chùm tia điện tử với bề mặt mẫu có thể thu được một bức ảnh về hình thái bề mặt của mẫu cần phân tích. Hitachi - S4800 là kính hiển vi điện tử quét sử dụng súng điện tử kiểu phát xạ Ktốt trường lạnh FE-SEM, có hệ thấu kính điện tử hiện đại có độ phân giải cao, rất hiệu quả khi đo các đặc trưng của các vật liệu cấu trúc nano.

Với mục đích nghiên cứu của luận án, chúng tôi dùng phương pháp chụp ảnh FE-SEM để nghiên cứu hình dạng, kích thước, sự phân bố của bột phát quang YAG:Ce.

2.2.3.3. Phương pháp nhiễu xạ tia X

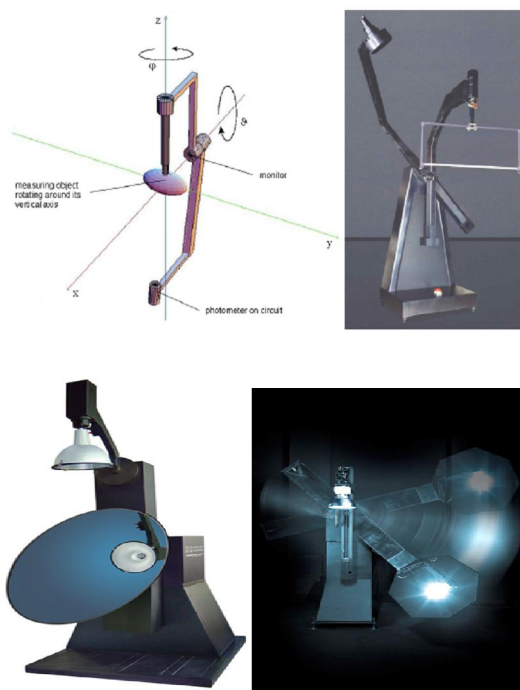
Nhiễu xạ tia X là phép đo rất hữu ích dùng để xác định thành phần cũng như cấu trúc pha của mẫu tinh thể, ước lượng kích thước của hạt nano tinh thể.

Trong luận án, chúng tôi sử dụng phép đo nhiễu xạ tia X để xác định cấu trúc pha tinh thể của bột phát quang YAG:Ce. Phép đo được thực hiện trên hệ đo D8 Advance –Bruker trường ĐHCN, khoa Hoá, trường ĐH KHTN - ĐHQG Hà Nội và hệ X D5000 do hãng SIEMENS, CHLB, viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.2.4. Phương pháp khảo sát độ đồng nhất lớp phủ bằng phép đo phân bố góc theo cường độ của WLED.

Đánh giá độ đồng nhất của tổ hợp phát quang được dựa trên phép đo phân bố cường độ của WLED. Để xác định biểu đồ phân bố cường độ sáng của nguồn sáng người ta sử dụng góc kế quang (goniophotometer) [3]. Nhờ hệ thống quang học và

cơ học của máy, xác định được cường độ sáng của tất cả các điểm trong không gian do đèn tạo ra, trên cơ sở đó vẽ được các biểu đồ cường độ sáng của nguồn sáng (Hình 2. 20).

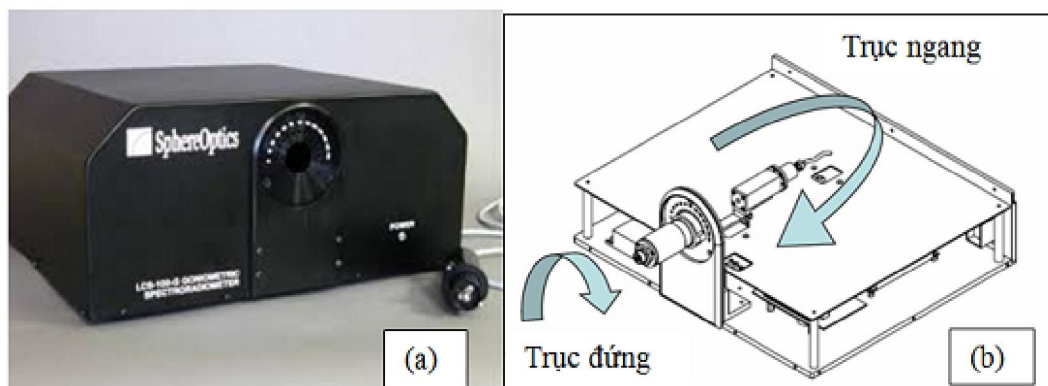


Hình 2. 20. Một số hệ góc kế quang.

Các góc kế quang được chia làm 3 loại chính:

- ✓ Góc kế có nguồn sáng cố định, tế bào quang điện quay trong không gian. Loại góc kế này có nhược điểm là cơ cấu quay rất cồng kềnh, do đó cần một không gian rất rộng, vì vậy hiện nay ít được sử dụng.
- ✓ Góc kế có tế bào quang điện cố định, nguồn sáng quay xung quanh hai trục trực giao. Loại góc kế này có cấu trúc gọn nhẹ nhưng chỉ thích hợp với những nguồn sáng nhỏ.
- ✓ Góc kế gương quay: tế bào quang điện và nguồn sáng được đặt cố định, gương quay xung quanh nguồn sáng. Đây là phương án hiện đại thích hợp với mọi loại nguồn sáng nên được sử dụng rộng rãi, tuy nhiên loại góc kế này có giá thành cao.

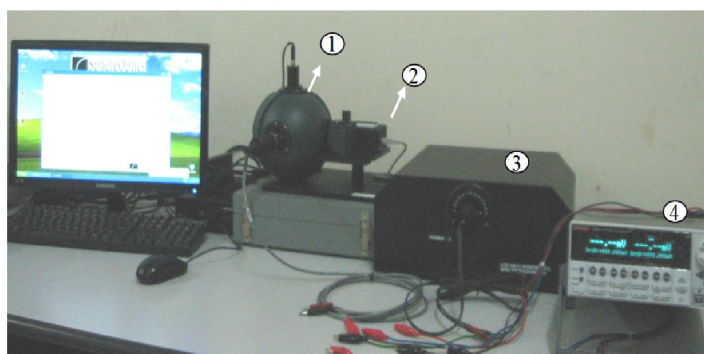
Trong luận án, chúng tôi sử dụng hệ LCS-g-100 để khảo sát sự phân bố cường độ theo góc của WLED (Hình 2. 21).



Hình 2. 21. Góc kế có nguồn sáng cố định, đầu thu quay- LCS-g-100: (a) hình ảnh thiết bị, (b) Cấu trúc bên trong thiết bị.

2.2.5. Phương pháp khảo sát các thông số nguồn sáng: Đặc trưng I-V, phân bố phổ điện quang, quang thông, hiệu suất, hệ số hoàn màu CRI, Nhiệt độ màu CTH, Phân bố cường độ theo góc của nguồn sáng, ...

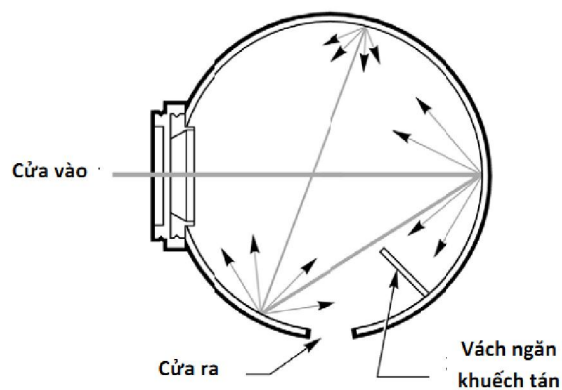
Theo phương pháp này, điện thế được biến thiên tuyến tính theo thời gian, điện thế được đặt vào hai đầu điện cực (Kút và Anốt) của linh kiện và được quét đi quét lại trong phạm vi $0 \div 3,5V$ với tốc độ quét không đổi. Khi đó dòng qua điện cực tương ứng được xác định. Các phép đo được tiến hành trên hệ LCS - 100 của khoa Vật lý kỹ thuật & công nghệ nano - trường ĐH Công nghệ - ĐH Quốc gia Hà Nội (Hình 2. 22).



Hình 2. 22. Hệ LCS-100 đo đặc trưng linh kiện OLED, LED: Quả cầu tích phân 6 inch (1), CCD Array Spectrometer (2), Góc kế (3), Nguồn dòng và thế (4).

Trong luận án này, OLED và LED được khảo sát trên hai hệ đo: Hệ đo các thông số quang điện của nguồn sáng Everfine YT1000 với quả cầu tích phân đường kính 2m, phổ kế PMS50, dải đo 380 nm đến 800 nm, phân giải 1nm, độ chính xác $\pm 0,5$ nm, độ lặp lại $\pm 0,2$ nm và hệ LCS-100 với quả cầu tích phân 6 inch, phổ kế CCD Array Spectrometer phân giải 0,5nm.

Trong các hệ đo Everfine YT1000 và LCS-100, thành phần quan trọng nhất là quả cầu tích phân (1). Quả cầu tích phân là một quả cầu có bán kính R, mặt trong được phủ một lớp phản xạ khuếch tán với độ phản xạ cao không chọn lọc trong vùng ánh sáng nhìn thấy. Lớp phản xạ của quả cầu thường được phủ bằng Bari Sunfat ($BaSO_4$), PTFE (polytetrafluoroethylen), vàng.... Bất kỳ nguồn sáng sau khi phản xạ một số lần trên lớp phủ khuếch tán đều trở về detector quang điện. Năng lượng sáng được detector biến đổi thành dòng điện, dòng điện này tỷ lệ với quang thông do nguồn sáng phát ra. Tùy theo các hệ khác nhau, kết quả được tính toán bằng phần mềm chuyên dụng cho ra các thông số của nguồn sáng như quang thông, Hệ số hoàn màu, nhiệt độ màu...



Hình 2. 23. Nguyên lý hoạt động của quả cầu tích phân.

OLED, LED được đưa vào trong quả cầu tích phân (1) (Hình 2. 23). OLED, LED được cấp điện áp nhờ hệ nguồn (4). Tín hiệu quang được gom bằng quả cầu tích phân và được đưa đến máy đo màu phổ quang CCD Array Spectrometer. Tín hiệu màu phổ quang được đưa ra máy tính và xử lý bằng phần mềm chuyên dụng. Kết quả cho ta biết các thông số cơ bản của nguồn sáng như: Phân bố phổ công suất

của nguồn sáng, công suất sáng, Hệ số hoàn màu (CRI), nhiệt độ màu (correlated color temperature (CCT)... Everfine YT1000 là hệ đo với quả cầu tích phân lớn thường sử dụng để đo đặc trưng của các nguồn sáng với công suất lớn. Trong luận án chúng tôi đã sử dụng hệ Everfine YT1000 để khảo sát các đặc trưng của LED công suất 1 W. Về cơ bản hệ PMS50 cho các thông số giống như hệ LCS-100.



Hình 2. 24. Hệ thiết bị đo phổ kế đo màu quang (Spectrophotometer - PMS50 System).

2.2.6. Phương pháp khảo sát độ ổn định của LED

2.2.6.1. Khảo sát độ ổn định bằng hệ quả cầu tích phân và LUXmeter

WLED chế tạo bằng việc phủ tổ hợp vô cơ lai hữu cơ với ưu điểm là có thể tạo ra dải phổ rộng liên tục bao gồm các màu từ xanh dương đến đỏ. Nguồn sáng như vậy có thể cho Hệ số hoàn màu cao. Tuy nhiên nhược điểm là thành phần hữu cơ có thể bị phá hủy dưới tác dụng của bức xạ xanh dương dẫn đến các thông số của WLED suy giảm nhanh. Vậy việc khảo sát độ ổn định của WLED bằng hệ quả cầu tích phân là rất cần thiết và phù hợp. Khi thành phần hữu cơ bị phá hủy, dẫn đến bức xạ huỳnh quang của hữu cơ suy giảm, điều đó sẽ ảnh hưởng đến tổng công suất hay tổng quang thông đo được.

Sử dụng quả cầu tích phân và máy đo độ rọi có thể đo được tổng quang thông của nguồn sáng. Đánh giá độ suy giảm của tổng quang thông theo thời gian có thể biết được độ ổn định của WLED.

Giả sử quang thông cần đo của nguồn sáng S là Φ , quang thông này phân bố đều trên mặt trong của quả cầu bán kính R [3]. Độ rọi trung bình trực tiếp trên mặt trong của quả cầu là $E_{trực tiếp}$:

$$E_{trực tiếp} = \frac{\Phi}{4\pi R} \quad (2.5)$$

Độ rọi gián tiếp do phản xạ trên mặt trong của quả cầu tích phân là $E_{gián tiếp}$:

$$E_{gián tiếp} = \rho E_{trực tiếp} \quad (2.6)$$

(ρ là hệ số phản xạ của lớp phủ)

Sau n lần phản xạ thì tổng độ rọi tác dụng lên mặt trong của detector D là E:

$$E = \sum \rho^n \cdot E_{trực tiếp} = E_{trực tiếp} \cdot \frac{\rho}{1-\rho} = \frac{\Phi}{4\pi R^2} \frac{\rho}{1-\rho} \quad (2.7)$$

$$\Rightarrow \Phi = \frac{4\pi R^2}{\rho} E = K \cdot E \quad (2.8)$$

Với $K = \frac{4\pi R^2(1-\rho)}{\rho}$ được gọi là hệ số của quả cầu tích phân, hoàn toàn tính được bằng thực nghiệm.

Như vậy khi xác định độ rọi E (đo bằng luxmeter), sử dụng công thức (2.8) ta có thể tính được quang thông của nguồn sáng S. Bằng việc sử dụng LUXmeter kết hợp với quả cầu tích phân có thể khảo sát được quang thông của nguồn sáng theo thời gian, qua đó đánh giá được độ ổn định của nguồn sáng. Hình 2. 25 là quả cầu tích phân tự chế tạo với đường kính 150 cm, lớp phủ là BaSO₄ kết hợp với máy đo độ rọi LX1010BS được sử dụng để khảo sát độ ổn định của LED chế tạo. Hệ này được sử dụng để khảo sát quang thông của nguồn sáng.



Hình 2. 25. Hệ khảo sát độ ổn định WLED sử dụng quả cầu tích phân và máy đo độ rọi LX1010BS

2.2.6.2. Khảo sát độ ổn định bằng hệ quả cầu tích phân LCS-100

Với hệ quả cầu tích phân tự chế tạo và luxmeter trên có thể đo được quang thông của nguồn sáng. Tuy nhiên để đánh giá được độ ổn định của nguồn sáng cần khảo sát nhiều thông số đặc trưng của nguồn sáng ngoài quang thông như Hệ số hoàn màu, nhiệt độ màu... Trong luận án đã sử dụng thêm hệ LCS-100 để khảo sát độ ổn định của WLED chế tạo. Bằng hệ LCS-100, ta có thể khảo sát các thông số khác như quang thông, Hệ số hoàn màu, nhiệt độ màu...

2.2.7. Phương pháp khảo sát và tính hiệu suất lượng tử của tổ hợp vật liệu phát quang.

Luận án đề cập đến việc chế tạo tổ hợp vật liệu phát quang ứng dụng để phủ lên chip LED xanh dương tạo ánh sáng trắng. Ánh sáng trắng được tạo ra bởi sự kết hợp ánh sáng xanh dương của chip LED và ánh sáng huỳnh quang của tổ hợp vật liệu phủ lên chip LED. Hiệu suất lượng tử của tổ hợp vật liệu có ảnh hưởng rất lớn đến các thông số của ánh sáng trắng như Hệ số hoàn màu, quang thông, công suất.

Trong trường hợp này, hiệu suất lượng tử của tổ hợp vật liệu phát quang là tỉ số giữa số photon bức xạ và số photon hấp thụ [42]. Dưới đây là quy trình và phương pháp tính hiệu suất lượng tử của tổ hợp vật liệu phát quang được thực hiện trong luận án:

Bước 1. Sử dụng quả cầu tích phân đo phân bố phổ công suất của LED xanh dương trước và sau khi phủ tổ hợp phát quang lên chip LED.

Bước 2. Các phân bố phổ được chuyển sang đơn vị số sóng (cm^{-1}) ta được $P(\nu)(\frac{nW}{\text{cm}^{-1}})$ (Hình 2. 26)

Bước 3. Chia $P(\nu)$ cho $h\nu(J)$ tại mỗi số sóng ta được phân bố phổ của số photon trên mỗi giây $N(\nu)(\frac{\text{cps}}{\text{cm}^{-1}})$.

Bước 4. Từ phân bố phổ của WLED (LED xanh dương đã phủ tổ hợp phát quang) tách thành 2 thành phần: phần xanh dương còn lại của chip LED và phần ánh sáng huỳnh quang của tổ hợp phát quang (Hình 2. 26).

Bước 5. Lấy hiệu của phân bố phổ chip LED xanh dương với phân bố phổ thành phần xanh dương còn lại sau khi tổ hợp phát quang hấp thụ ta được phần xanh dương bị hấp thụ:

$$\Delta P(\nu)_{\text{blue hấp thụ}} = \Delta P(\nu)_{\text{blue của chip LED}} - \Delta P(\nu)_{\text{blue còn lại}}$$

Bước 6. Lấy tích phân phổ công suất bị hấp thụ với số sóng ta được số photon bị hấp thụ N_{abs} :

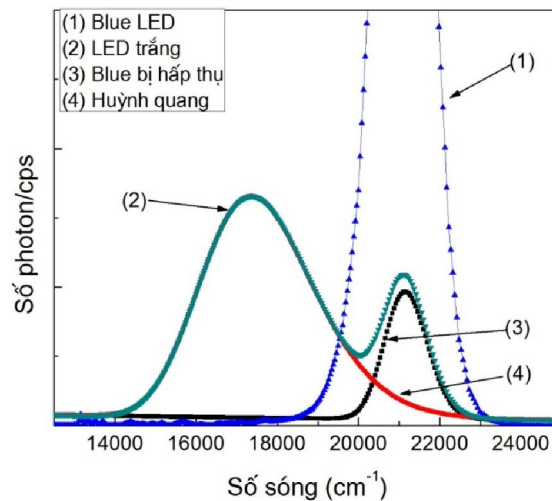
$$N_{\text{abs}} = \int \Delta P(\nu)_{\text{blue hấp thụ}}$$

Bước 7. Tương tự lấy tích phân phổ công suất huỳnh quang theo số sóng ta được số photon phát xạ N_{em} :

$$N_{\text{em}} = \int \Delta P(\nu)_{\text{huỳnh quang}} \nu d\nu$$

Bước 8. Tính hiệu suất lượng tử η :

$$\eta = \frac{N_{\text{em}}}{N_{\text{abs}}} \quad (2.9)$$



Hình 2. 26. Phổ số photon của WLED.

2.3. Chế tạo vật liệu sử dụng trong chiếu sáng

2.3.1. Vật liệu và linh kiện phát sáng hữu cơ (OLED)

2.3.1.1. Chế tạo các lớp vật liệu trong OLED

Linh kiện OLED bao gồm 2 thành phần cơ bản là điện cực và lớp phát quang. Để có được hiệu suất cao cần chọn lựa các vật liệu làm điện cực thích hợp và bổ sung thêm các lớp chuyển tiếp giữa điện cực và lớp polymer phát quang, đó chính là các lớp truyền lỗ trống và truyền điện tử. Luận án nghiên cứu chế tạo OLED với tổ hợp cấu trúc gồm 2 điện cực và 2 lớp truyền điện tử, lỗ trống và lớp phát quang. Đặc biệt trong lớp truyền lỗ trống và điện tử có pha trộn thêm các hạt TiO_2 để tăng khả năng tiếp xúc giữa các lớp. Nhờ việc cải thiện biên tiếp xúc của các dị chất mà OLED có thể tăng được hiệu suất.

2.3.1.2. Điện cực trong OLED

Yêu cầu đối với điện cực trong OLED là công thoát của điện cực phải được chọn gần nhất có thể với các mức năng lượng HOMO và LUMO của lớp hữu cơ được sử dụng nhằm thuận lợi cho các quá trình tiêm hạt tải cũng như truyền hạt tải (điện tử và lỗ trống) [41, 46, 49]. Ngoài ra, phải có ít nhất một trong hai điện cực (Kốt hoặc Anốt) trong suốt hoặc bán trong suốt để ánh sáng từ lớp phát quang có thể thoát ra ngoài.

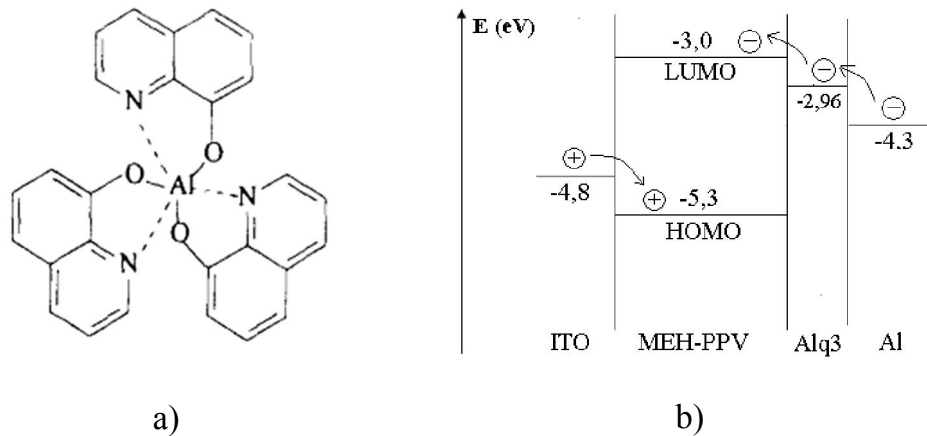
Anốt: Anốt là lớp màng mỏng có độ dẫn cao và thỏa mãn yêu cầu tạo ra được lỗ trống để tiêm vào lớp phát quang, đồng thời có khả năng cho ánh sáng phát ra từ lớp phát quang đi ra ngoài. Do đó, việc lựa chọn các vật liệu làm Anốt phải thỏa mãn điều kiện rào thế ΔE_a giữa Anốt và lớp màng polymer tiếp xúc là nhỏ nhất. Các loại màng mỏng trong suốt như ITO ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$) hoặc AZO ($\text{ZnO}:\text{Al}$) thường được lựa chọn làm điện cực Anốt trong các linh kiện OLED. Để thực hiện luận án chúng tôi sử dụng ITO làm Anốt với độ truyền qua trong vùng nhìn thấy $\sim 90\%$ và công thoát $\sim 4,8$ eV.

Ktốt: Ktốt là kim loại có công thoát thấp. Vật liệu thường hay được sử dụng là Ca (2,87 eV) và Mg (3,66 eV). Tuy nhiên các vật liệu này có hạn chế là dễ phản ứng với oxy và độ ẩm môi trường. Vì vậy Al (4,3 eV) hoặc các hợp kim của chúng, ví dụ như Mg:Al (tỉ lệ 10:1) thường được lựa chọn sử dụng nhiều hơn do chúng không bị ôxy hoá, không gây độc hại cho môi trường. Hơn nữa chúng còn có tác dụng như gương phản xạ ánh sáng ngược lại, về phía Anốt.

2.3.1.3. Vật liệu truyền điện tử.

Lớp truyền điện tử (ETL) thường là tris(8-hydroxyquinolinato) aluminum] (Alq_3) và các dẫn xuất của chúng (Hình 2. 27), lớp ETL có độ linh động điện tử cao, $\sim 10^{-6} \text{ cm}^2/(\text{V.s})$ với điện thế 4.10^5 V/cm .

Cấu trúc hóa học của Alq_3 được thể hiện trên Hình 2. 27. Độ rộng vùng cấm của Alq_3 cỡ 2,7 eV được tạo bởi khe năng lượng giữa mức HOMO (-5,7 eV) và LUMO (-2,96 eV) (so với mức chân không), trong đó mức LUMO gần với mức Fermi của Al, thuận lợi cho việc truyền điện tử từ Al vào MEH-PPV như trong linh kiện ITO/MEH-PPV/ Alq_3 /Al (Hình 2. 27).



Hình 2. 27. Cấu trúc hóa học của Alq3 (a), giản đồ năng lượng của Alq3 (b)

Vật liệu truyền điện tử đang được nghiên cứu chế tạo theo tiêu chí có độ thất thoát điện tử thấp và dễ hoà tan trong dung môi.

2.3.1.4. Vật liệu truyền lỗ trống

Lớp truyền lỗ trống (HTL) được sử dụng rộng rãi hiện nay là PEDOT-PSS, TPD (N,N,N',N'-tetrakis(4-methoxyphenyl)-benzidine,... Ngoài ra, cũng có thể kể đến một số loại vật liệu khác như PVK, chúng thường được sử dụng rộng rãi do có độ truyền qua trong vùng nhìn thấy cao và khả năng truyền lỗ trống tốt, dễ dàng chế tạo dưới dạng màng mỏng bằng các phương pháp khác nhau như bốc bay chân không, quay phủ li tâm,....

2.3.1.5. Vật liệu phát quang hữu cơ

Tương tự chất bán dẫn vô cơ, trong các chất bán dẫn hữu cơ người ta cũng đã chứng minh được sự tồn tại của các vùng năng lượng như vùng cấm, vùng dẫn và vùng hóa trị. Tuy nhiên ở đây khái niệm của vùng cấm được định nghĩa là sự khác biệt giữa hai mức năng lượng HOMO và LUMO (HOMO - Highest Occupied Molecular Orbital - quỹ đạo phân tử điện đầy cao nhất, LUMO - Lowest Unoccupied Molecular Orbital - quỹ đạo phân tử chưa điện đầy thấp nhất). Chúng có tính chất giống như vùng hoá trị và vùng dẫn trong bán dẫn vô cơ. Khi điện tử

trên mức HOMO trong bán dẫn hữu cơ nhận được năng lượng do các tác nhân kích thích phù hợp như điện hoặc năng lượng photon ánh sáng tới thì chúng có thể nhảy lên mức LUMO tạo ra một lỗ trống trong vùng HOMO. Cặp điện tử - lỗ trống được gọi là exciton. Trong khoảng thời gian ngắn cặp điện tử - lỗ trống tái hợp và phát quang. Giá trị của độ rộng vùng cấm E_g (tức là sự chênh lệch mức năng lượng giữa HOMO và LUMO) quyết định năng lượng (hay bước sóng) của photon phát ra.

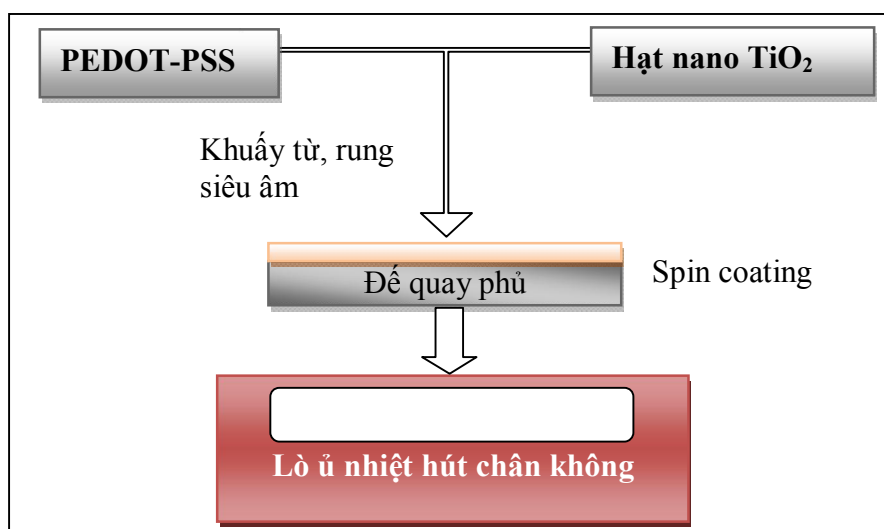
Yêu cầu cơ bản đối với vật liệu phát quang hữu cơ là có khả năng tái hợp điện tử - lỗ trống và phát xạ ra ánh sáng, dải phổ ánh sáng phát ra phải thuộc vùng ánh sáng nhìn thấy, đặc biệt là màu sắc ánh sáng do chúng phát ra phải nhạy với mắt người. Ngoài ra, phương pháp chế tạo chúng dưới dạng màng mỏng phải đơn giản, không yêu cầu nhiệt độ cao, có khả năng sản xuất với diện tích lớn, bền với môi trường. Vật liệu đầu tiên được sử dụng làm chất phát quang là PPP [tên viết tắt của poly(p-phenylene)] với ánh sáng phát ra có bước sóng thuộc vùng ánh sáng màu xanh dương tại bước sóng 460 nm. PPP có ưu thế là dễ dàng điều khiển được các tính chất phát quang thông qua quá trình điều khiển các thông số của quá trình chế tạo, độ cứng cơ học cao, độ ổn định nhiệt tốt [19, 64]. Tuy nhiên, PPP có hạn chế là không hoà tan được trong các dung môi hữu cơ, màng chế tạo ra có nhiều lỗ hổng.

Tận dụng các ưu thế và tìm cách hạn chế các nhược điểm trên của PPP, PPV [tên viết tắt của poly(p-phenylene vinylene)] và các dẫn xuất của chúng như MEH-PPV (tên viết tắt của Poly [2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene]), Czeh-PPV, Oxdeh-PPV, đặc biệt là MEH-PPV thường hay được sử dụng nhiều nhất để làm lớp phát quang trong OLED. Ưu điểm lớn nhất của các vật liệu này là dễ hoà tan trong các dung môi hữu cơ và quá trình chế tạo thành màng mỏng từ dung dịch không cần xử lý ở nhiệt độ cao. Ngoài ra, PPV có bước sóng ánh sáng phát ra là khoảng $\lambda_{em} = 560$ nm và MEH-PPV là khoảng $\lambda_{em} = 590$ nm. Cả hai bước sóng này đều nằm vùng xung quanh độ nhạy mắt người (550 nm). Do đó chúng có khả năng ứng dụng tốt trong các thiết bị hiển thị hay chiếu sáng bằng OLED [40, 85].

2.3.1.6. Vật liệu tổ hợp sử dụng làm lớp HTL (PEDOT+TiO₂) và lớp phát quang (MEH-PPV+TiO₂)

a, Vật liệu tổ hợp sử dụng nano TiO₂ thương phẩm:

PEDOT được hòa tan trong PSS (poly(styrenesulfonate)) (PEDOT-PSS): poly(3,4- ethylenedioxythiophene):(poly(styrenesulfonate)). PEDOT có thể hòa tan trong rượu no đa chức. Để cải thiện khả năng truyền hạt tải (lỗ trống) của PEDOT, chúng tôi tiến hành trộn các hạt nano TiO₂ vào nhằm làm tăng khả năng tiếp xúc giữa các lớp và hạn chế vết nứt, sai hỏng trong màng PEDOT do kỹ thuật quay phủ li tâm. PEDOT-PSS được hòa tan trong Isopropanol 5% theo tỷ lệ 0,5 g/ml. Hạt nano TiO₂ với kích thước từ 5 đến 7 nm được hòa trộn vào dung dịch PEDOT-PSS với tỷ lệ 20%kl. Dung dịch polymer thuần khiết được chuẩn bị từ bột polymer thương phẩm của hãng Aldrich.Ltd và dung môi hữu cơ có độ sạch cao (99,99%) của Merk. Bột nano TiO₂ cũng là sản phẩm của hãng Aldrich. Ltd. Quy trình chế tạo được thực hiện theo Hình 2. 28.



Hình 2. 28. Quy trình chế tạo màng tổ hợp PEDOT+TiO₂.

Dung dịch được khuấy từ trong thời gian từ 12-24h, sau đó rung siêu âm khoảng 30 phút trước khi chế tạo màng. Sau khi TiO₂ đã phân tán đều trong dung dịch PEDOT-PSS, hỗn hợp PEDOT + TiO₂ được phủ trên đế thủy tinh và đế ITO để khảo sát cấu trúc, tính chất quang của màng tổ hợp. Việc tạo màng được thực hiện

trên hệ quay phủ li tâm (spin coating) Delta 6 RC với tốc độ từ 1500 đến 3000 vòng/phút. Với tốc độ này mẫu có độ dày khoảng 80 nm [5, 6, 7]. Sau spin-coating màng được ủ nhiệt trong khí trơ 30 phút, tại 120°C như [73].

Tương tự như tổ hợp PEDOT+TiO₂, tổ hợp MEH-PPV + TiO₂ cũng được chế tạo theo quy trình Hình 2. 28. MEH-PPV được hòa trong Chloroform theo tỷ lệ 0,2 mg/1ml. TiO₂ với nồng độ 20% khối lượng, được trộn vào trong dung dịch MEH-PPV. Sau khi TiO₂ phân tán đều trong dung dịch MEH-PPV, dung dịch được phủ trên đế thủy tinh và ITO để khảo sát đặc trưng cấu trúc và tính chất quang của màng. Độ dày màng chế tạo được khoảng 150 nm. Màng MEH-PPV+ TiO₂ cũng được ủ nhiệt trong thời gian 1h tại nhiệt độ 120°C trong môi trường khí trơ N₂.

b, Vật liệu tổ hợp sử dụng nano TiO₂ chế tạo bằng phương pháp sol-gel

Phương pháp sol-gel được sử dụng để chế tạo nano TiO₂. Chất xúc tác là trimethylamino-N-oxide dihydrate [(CH₃)₃NO.2H₂O] kết hợp axit oleic. Tiền chất (precursor) cho “Sol” là dung dịch tetraisopropyl orthotitanate [Ti(iso-OC₃H₇)₄]. Tiền chất được trộn với axit oleic (C₁₇H₃₃COOH) trong nước và (CH₃)₃NO.2H₂O. Hỗn hợp này được khuấy tại 80°C trong 2 giờ, cho đến khi nhận được dung dịch màu cam trong đồng đều- dung dịch TiO₂. Để xác định tỉ lệ r của axit oleic/ precursor tối ưu chúng tôi đã pha trộn với r từ 1,5 đến 10 (Bảng 2. 1). Phổ hấp thụ UV-Vis của dung dịch phân tán TiO₂ được đo trong cuvet thạch anh. Bột TiO₂ nhận được bằng cách trải dung dịch phân tán này lên trên đế silic và ủ 3 giờ trong không khí, tại 180°C. Quá trình ủ tại nhiệt độ thấp đã không chế TiO₂ mọc thành các hạt lớn hơn, vì vậy bột TiO₂ giữ được kích thước của TiO₂ phân tán.

Bảng 2. 1. Tỷ lệ pha trộn các chất để chuẩn bị dung dịch phân tán hạt nano TiO_2 kết hợp chế tạo.

| r | Acid oleic (ml) | Precursor (ml) | H ₂ O (ml) | Catalyst (ml) |
|------|-----------------|----------------|-----------------------|---------------|
| 1.5 | 3.6 | 2.40 | 4.25 | 1.85 |
| 2.0 | 3.6 | 1.80 | 3.75 | 1.60 |
| 3.0 | 3.6 | 1.20 | 3.00 | 1.25 |
| 5.0 | 3.6 | 0.72 | 2.50 | 1.00 |
| 7.0 | 3.6 | 0.52 | 2.25 | 0.85 |
| 10.0 | 3.6 | 0.36 | 2.00 | 0.65 |

TiO_2 sau chế tạo được pha trộn với PEDOT, MEH-PPV để chế tạo tổ hợp cho HTL và tổ hợp phát quang. Quá trình chế tạo các mẫu được tiến hành như quy trình nêu ở phần trên (chế tạo tổ hợp polymer và TiO_2 thương mại).

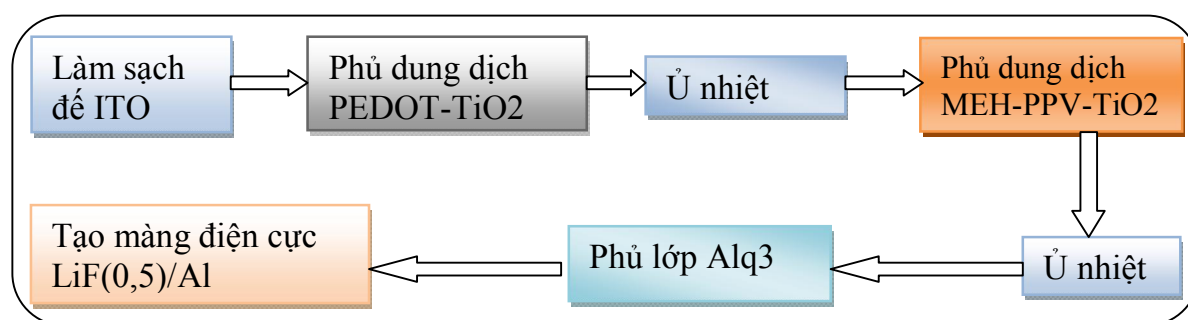
2.3.1.7. Linh kiện OLED cho chiếu sáng rắn

a, Chế tạo linh kiện

OLED trong luận án được chế tạo với cấu trúc ITO/PEDOT+ TiO_2 /MEH-PPV+ TiO_2 /Alq₃/LiF(0,5)/Al. Quy trình chế tạo được thực hiện theo các bước trên Hình 2. 29.

Trong cấu trúc trên, ITO là điện cực dương (Anot) trong suốt có chiều dày khoảng 10- 40 nm. Bột Alq₃ và LiF (làm lớp truyền điện tử) được sử dụng từ sản phẩm thương mại của hãng Aldrich. Ltd. Ktốt Al được bốc bay nhiệt trên hệ bốc bay Ulvac VPC 260 có thiết bị hiển thị không chế chiều dày màng. Màng Alq₃, LiF và Al có chiều dày tương ứng là 60, 10 và 100 nm. Màng tổ hợp polymer poly (3,4-ethylenedioxythiophene): (poly(styrenesulfonate) (PEDOT-PSS) với hạt nano ôxit titan (TiO_2) viết tắt là PEDOT + TiO_2 có vai trò là lớp truyền lỗ trống. Màng tổ hợp

polymer poly(2-methoxy, 5-(2'-ethyl-hexosy)-1,4-phenylene-vinylene) (MEH-PPV) với nc-TiO₂ (MEH-PPV + TiO₂) làm lớp phát quang. Màng tổ hợp chất hữu cơ Aluminum tris(8-hydroxyquinoline) (Alq₃) với lớp siêu mỏng LiF (Alq₃/LiF) làm lớp truyền điện tử. Các màng Alq₃, LiF và Nhôm được chế tạo trên hệ bốc bay nhiệt. Màng mỏng Alq₃/-LiF ngoài tác dụng làm lớp truyền điện tử còn có vai trò tạo tiếp xúc tốt với Ktốt nhờ sự có mặt của LiF. Hơn nữa việc có mặt của LiF không làm ảnh hưởng đến độ rộng vùng cấm của Alq₃ [5, 7].



Hình 2. 29. Quy trình chế tạo OLED.

Toàn bộ quá trình chế tạo 2 loại màng tổ hợp PEDOT+TiO₂ và MEH-PPV+TiO₂ đều được thực hiện trong buồng khí trơ (Glove box). Mẫu sau khi ủ nhiệt xong được đưa vào trong hệ bốc bay nhiệt để tạo màng Alq₃ và điện cực Ktốt-LiF(0,5)/Al. Điện cực Ktốt có độ dày khoảng 100÷120 nm.

Việc nghiên cứu, chế tạo OLED đã được thực hiện bởi nhiều nghiên cứu trước. Để tiếp nối và thừa hưởng các kết quả của tác giả trước [2, 5, 6], luận án tập trung vào nghiên cứu chế tạo OLED với cấu trúc: ITO/PEDOT+TiO₂/MEH-PPV+TiO₂/Alq₃/LiF(0,5)/Al.

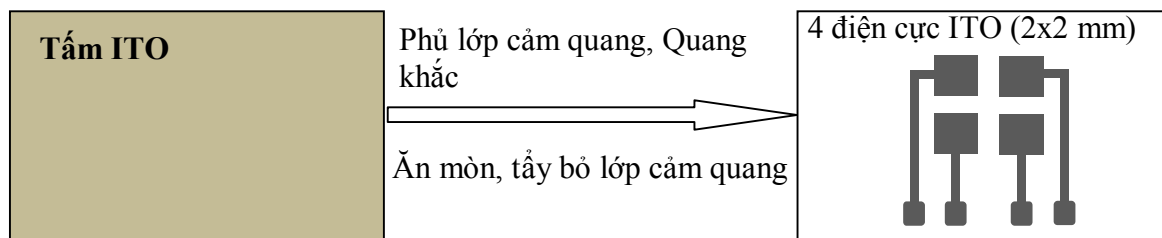
b, Các bước chế tạo và đóng vỏ chòm linh kiện 4 OLED

Việc chế tạo OLED được thực hiện theo quy trình 3. Dưới đây là các bước cụ thể chế tạo và đóng vỏ linh kiện 4 OLED với kích thước mỗi OLED là 2x2 mm.

B1: Ăn mòn đế ITO tạo điện cực Anot.

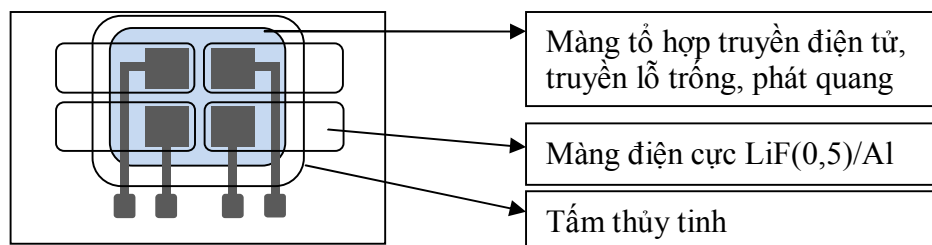
Màng ITO trên đế thủy tinh có kích thước 4x4 cm được phủ 1 lớp cảm

quang, sau đó sử dụng hệ khắc quang học (photolithography) tạo được dạng mặt nạ mong muốn. Để ITO sau khi đã có mặt nạ được ngâm trong hỗn hợp dung dịch 3HNO_3 : 5HCl : $10\text{H}_2\text{O}$ trong thời gian khoảng 10 phút. Mẫu tiếp tục được ngâm trong acetone để loại bỏ lớp cảm quang.



Bước 2: Phủ tổ hợp PEDOT-TiO₂, MEH-PPV-TiO₂, Alq₃ và điện cực LiF(0,5)/Al

Các tổ hợp này được phủ lên trên điện cực ITO đã ăn mòn theo các phương pháp đã trình bày ở trên.



Bước 3: Đóng vỏ OLED

Sau khi các lớp điện cực Al được phủ, Linh kiện được ốp bởi 1 tấm thủy tinh lên trên điện cực Kút. Việc gắn tấm thủy tinh với đế Thủy tinh ban đầu được thực hiện trong buồng khí trơ, với keo gắn là loại keo Epoxide chuyên dụng.

2.3.2. Vật liệu và linh kiện phát sáng vô cơ (LED)

2.3.2.1. Tổng hợp YAG:Ce cấu trúc nano bằng phương pháp sol-gel

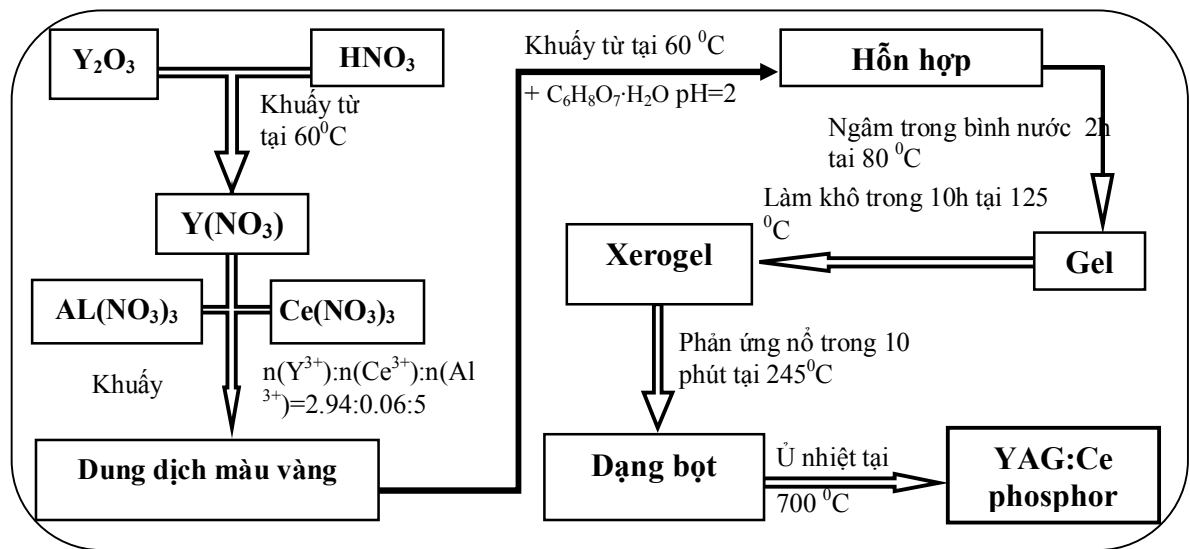
YAG:Ce là vật liệu phát quang khá phổ biến trong chiếu sáng, có công thức hóa học là $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (YAG:Ce). YAG:Ce là vật liệu hấp thụ mạnh vùng ánh sáng xanh dương và phát quang mạnh vùng ánh sáng xanh lá cây (500-650) là do sự dịch chuyển của điện tử trong các mức 5d-4f. Trong luận án, phương pháp sol-gel được sử dụng để tổng hợp nano YAG:Ce ở nhiệt độ thấp.

2.3.2.2. Nguyên liệu ban đầu

YAG:Ce được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel ở nhiệt độ thấp. Các tiền chất được sử dụng là Y_2O_3 , HNO_3 , $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, axit citric ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) và $NH_3 \cdot H_2O$.

2.3.2.3. Thực nghiệm tổng hợp

Quy trình tổng hợp YAG:Ce được mô tả trong sơ đồ sau (Hình 2. 30)

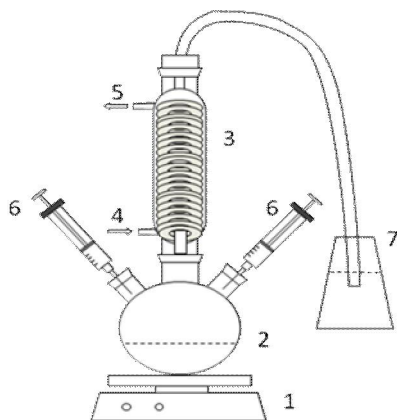


Hình 2. 30. Quy trình tổng hợp YAG:Ce

Theo quy trình Hình 2. 30, đầu tiên Y_2O_3 được hòa tan trong dung dịch acid HNO_3 tại nhiệt độ $65^\circ C$ bằng khuấy từ trong thời gian khoảng 2 giờ. Sau đó $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, và $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ được cho vào dung dịch và tiếp tục khuấy. Sau khoảng 20 phút ta thu được dung dịch màu vàng sáng. Bước tiếp theo, axit citric được bổ sung vào dung dịch. Dung dịch nhanh chóng chuyển sang dạng trong suốt.

Độ pH của dung dịch đóng vai trò rất lớn đến việc hình thành YAG:Ce [86]. $NH_3 \cdot H_2O$ được sử dụng để khống chế độ pH. Quá trình khuấy tiếp tục, sau 2 h ta thu được dung dịch dạng sol. Sol được ngâm trong nước tại nhiệt độ $80^\circ C$ sau khoảng 2 h thì chuyển sang dạng gel. Gel tiếp tục được làm khô tại nhiệt độ $120^\circ C$ sau khoảng 5 h thì được dạng xerogel. Xerogel được ủ tại nhiệt độ $245^\circ C$ trong thời gian khoảng 10 phút. Sản phẩm thu được sẽ có dạng bột xốp, khô. Dạng bột xốp

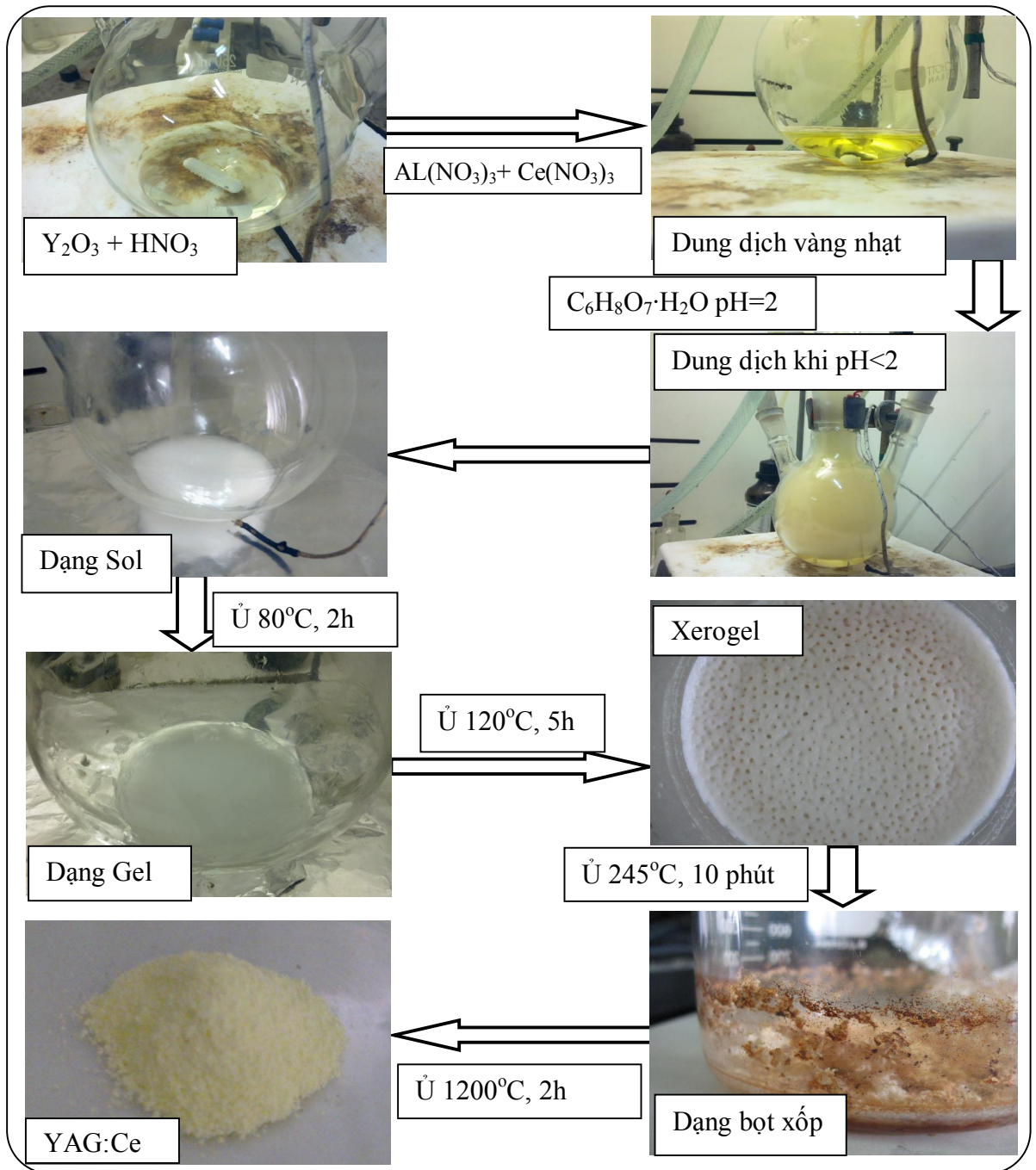
tiếp tục được đem ủ tại nhiệt độ cao hơn từ 700 °C đến 1200 °C theo thời gian khác nhau ta thu được mẫu YAG:Ce. Toàn bộ quá trình tạo sol-gel được thực hiện trong bình ba cổ (Hình 2. 31)



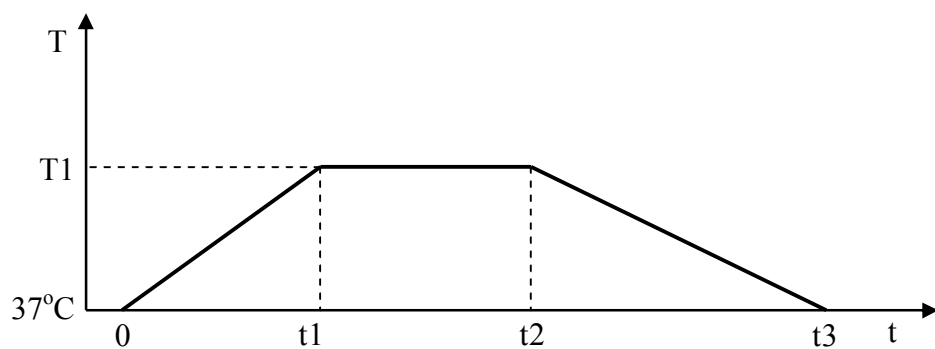
- (1): Máy khuấy từ+gia nhiệt
- (2): Bình 3 cổ
- (3): Ống sinh hàn
- (4): Đường vào nước làm lạnh
- (5): Đường ra nước làm lạnh
- (6): Kim tiêm đựng NH_3 và HNO_3 để khống chế độ pH.
- (7): Bình chứa NaOH

Hình 2. 31. Sơ đồ hệ tổng hợp YAG:Ce.

Dung dịch tổng hợp trong bình 3 cổ được duy trì nhiệt độ là 65 °C nên rất dễ bay hơi. Nhờ có ống sinh hàn được làm lạnh liên tục bằng nước mà hơi dung dịch được thu hồi trở lại bình 3 cổ. Hình 2. 32 mô tả ảnh các sản phẩm tương ứng với các giai đoạn trong quá trình tổng hợp. Quá trình ủ tại nhiệt độ cao, từ 700 đến 1200 °C được thực hiện trong lò ủ (Nabertherm P320). Chương trình ủ nhiệt được đặt theo giản đồ nhiệt độ trong Hình 2. 33. Mẫu được ủ nhiệt độ cao theo 2 giai đoạn nhiệt khác nhau. Giai đoạn 1 nhiệt độ được đặt từ nhiệt độ phòng tăng lên đến T1, thời gian tăng nhiệt đạt T1 là t1 với tốc độ gia nhiệt là 2 phút/°C. Sau khi nhiệt độ đạt tới T1, mẫu được giữ ổn định trong thời gian từ 2- 4h. Thời gian hạ nhiệt là tự nhiên, phụ thuộc vào tốc độ tỏa nhiệt của lò ra môi trường. Thông thường sau khoảng 5h thì nhiệt độ lò ủ giảm tới nhiệt độ phòng. Trong luận án chúng tôi đã chế tạo nhiều mẫu với các thông số chế tạo và điều kiện ủ nhiệt khác nhau. Các mẫu được chế tạo với nồng độ Ce từ 0,5 đến 2%. Các mẫu được ủ nhiệt thay đổi từ 700 đến 1200°C trong các khoảng thời gian từ 2 đến 16h.



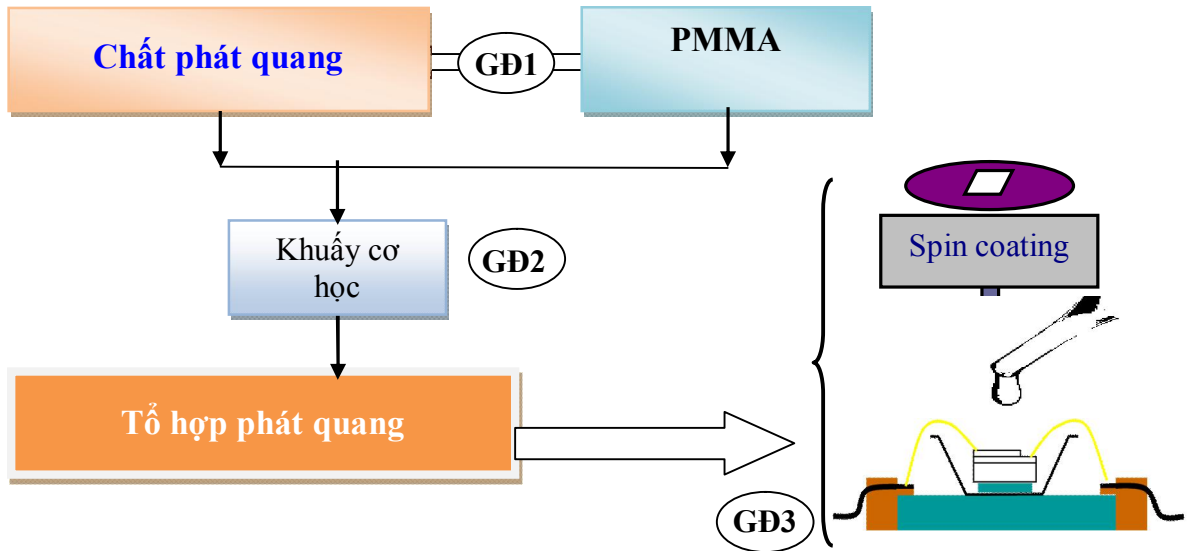
Hình 2. 32. Hình ảnh sản phẩm trong quy trình tổng hợp.



Hình 2. 33. Giảm đồ nhiệt độ ủ.

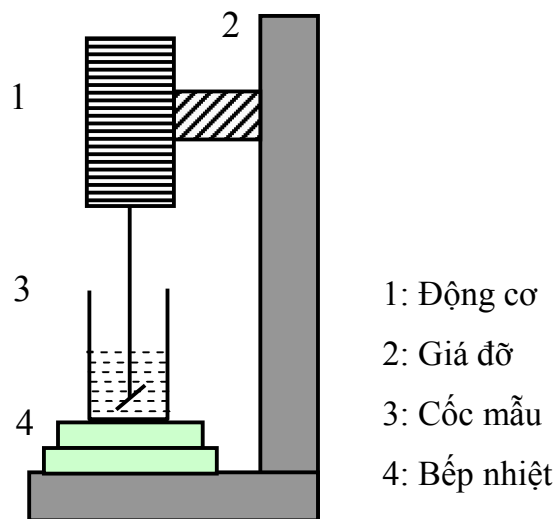
2.3.2.4. Chế tạo các tổ hợp phát quang cho WLED

Các vật liệu tổ hợp được chế tạo theo quy trình chung sau:



Hình 2. 34. Quy trình chế tạo mẫu WLED từ chip LED

Công đoạn khuấy cơ học được thực hiện trên hệ trộn mẫu (Hình 2. 35).



Hình 2. 35. Hệ trộn mẫu.

Các tổ hợp phát quang sau khi chế tạo được phủ lên chip LED xanh dương tạo thành sản phẩm LED tương ứng. Các vật liệu tổ hợp và các sản phẩm WLED được liệt kê trên Bảng 2. 2.

Bảng 2. 2. Các tổ hợp phát quang cho WLED.

| STT | Tổ hợp (TH), thành phần | Số lượng | Sản phẩm LED |
|-----|---|----------|----------------|
| 1. | Tổ hợp 1: YAG:Ce:TM | 01 | TH1-M1 |
| 2. | Tổ hợp 2: MEH-PPV | 02 | TH2-M1;TH2-M2 |
| 3. | Tổ hợp 3: YAG:CeTM+MEH-PPV | 06 | TH3-M1,..., M6 |
| 4. | Tổ hợp 4: YAG:Ce TM + MEH-PPV+ CdSe/ZnS | 07 | TH4-M1,..., M7 |
| 5. | Tổ hợp 5: MEH-PPV+ YAG:Ce CT | 05 | TH5-M1,..., M5 |

Các vật liệu tổ hợp với cấu trúc và thành phần như trong bảng Bảng 2. 2 đều được chế tạo theo quy trình trên sơ đồ Hình 2. 34. Tuy nhiên, đối với mỗi loại tổ hợp, cách thức, thời gian và các điều kiện công nghệ khác trong từng công đoạn có khác nhau. Với tổ hợp cấu trúc - TH1, trong giai đoạn 1 (GD1) chất phát quang ở đây là YAG:Ce dạng bột nên được trộn lẫn với dung dịch PMMA theo tỷ lệ 3/7 về thể tích. YAG:Ce được khuấy cơ học trong thời gian khoảng 30 phút tại nhiệt độ 60 °C. Sản phẩm sau GD2 là tổ hợp phát quang có màu vàng giống màu của YAG:Ce ban đầu. GD2 là khâu rất quan trọng, thời gian và nhiệt độ khuấy phải đảm bảo để cho YAG:Ce phân tán đồng đều trong dung dịch PMMA. Kiểm tra độ đồng đều của dung dịch sau GD2 có thể sử dụng bút chỉ laser kiểm tra vết của laser trên màn ảnh sau khi đi qua dung dịch. Tuy nhiên việc đánh giá độ đồng đều của dung dịch được chính xác hơn từ kết quả phân bố góc của LED xanh dương sau khi được phủ tổ hợp phát quang lên chip LED. Sản phẩm sau GD2 được chuyển sang GD3 để chế tạo mẫu. Trong GD3 một phần dung dịch phát quang được phủ trên các đế thủy tinh để khảo sát các đặc trưng về cấu trúc cũng như đặc tính quang của tổ hợp. Phần còn lại của dung dịch được phủ trên chip LED xanh dương để chế tạo WLED.

Với cấu trúc 2, tổ hợp phát quang có thành phần chính là polymer MEH-PPV,

việc chế tạo cũng tương tự. Trong trường hợp này PMMA được thay bằng Toluen. MEH-PPV ở dạng bột được hòa trong dung dịch Toluen theo tỷ lệ 2 mg/ml. Trong GD2, thay vì máy khuấy cơ học, ta sử dụng khuấy từ. Thời gian khuấy từ diễn trong khoảng 12 h tại nhiệt độ phòng. Sản phẩm sau GD2 là dung dịch MEH-PPV đồng nhất được phủ trên các đế thủy tinh và phủ trực tiếp trên chip LED xanh dương để chế tạo WLED.

Từ tổ hợp thứ 3 đến 5, việc chế tạo mẫu hoàn toàn tương tự như trên. Với TH3 GD1 chất phát quang là dung dịch YAG:Ce TM+PMMA và dung dịch MEH-PPV+Toluen. Với TH4, chất phát quang trong GD1 là YAG:Ce TM+PMMA, dung dịch MEH-PPV+Toluen và dung dịch chấm lượng tử CdSe/ZnS phân tán trong Toluen. TH5, chất phát quang trong GD1 là YAG:Ce TM+PMMA, dung dịch MEH-PPV+Toluen và YAG:Ce CT. Trong mỗi tổ hợp, các WLED được chế tạo với độ dày lớp phủ khác nhau. Độ dày lớp phủ được tính và quy đổi theo thể tích dung dịch phát quang phủ lên chip LED.

Bảng 2. 3. Tỷ lệ các chất thành phần tương ứng trong mỗi tổ hợp phát quang.

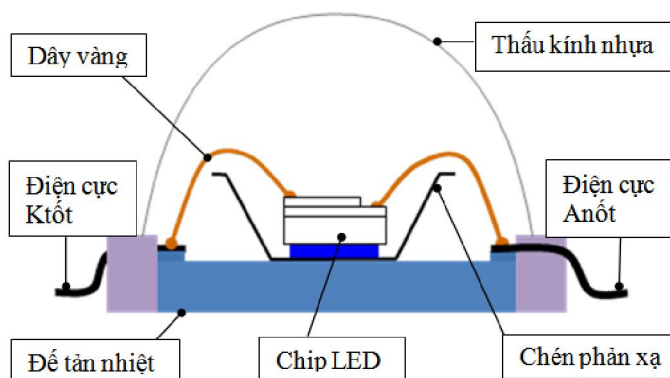
| STT | Tổ hợp, thành phần | YAG:Ce TM (%) | PMMA (%) | MEH-PPV (%) | CdSe/Zn S (%) | YAG:Ce CT (%) |
|-----|---------------------------------------|---------------|----------|-------------|---------------|---------------|
| 1. | TH1: YAG:Ce:TM | 40 | 60 | 0 | 0 | 0 |
| 2. | TH2: MEH-PPV | 0 | 0 | 100 | 0 | 0 |
| 3. | TH3: YAG:CeTM+MEH-PPV | 35 | 60 | 5 | 0 | 0 |
| 4. | TH4: YAG:Ce TM + MEH-PPV+ CdSe/ZnS | 30 | 60 | 5 | 5 | 0 |
| 5. | TH5: MEH-PPV+YAG:Ce CT | 0 | 60 | 5 | 0 | 35 |

2.3.2.5. Chế tạo linh kiện WLED cho chiếu sáng rắn

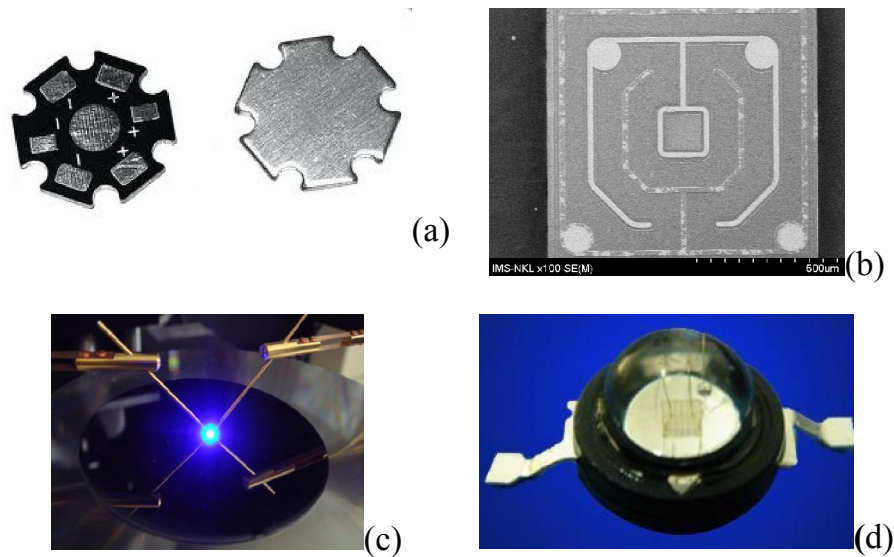
a, Lắp ghép LED xanh dương từ các linh kiện đơn lẻ

Về cơ bản một LED xanh dương bao gồm các thành phần như: Đế tản nhiệt, điện cực dẫn, chén phản xạ, chip LED, dây vàng và thấu kính (Hình 2. 36). Thành phần chip LED là khó chế tạo nhất và đòi hỏi các thiết bị hiện đại. Trong luận án, chip LED là loại InGaN thương mại được sản xuất tại Đài loan. Quy trình để lắp ghép 1 LED xanh dương được thực hiện theo các bước sau:

- Bước 1: Chọn đế tản nhiệt: yêu cầu đế tản nhiệt là phải bóng, sáng, sạch (Hình 2. 37 a)
- Bước 2: Kiểm tra mặt của chip, xác định mặt phát quang của chip, kiểm tra khả năng hoạt động của chip (Hình 2. 37 b, c).
- Bước 3: Chuẩn bị vật liệu hàn: Vật liệu thường được sử dụng là In, yêu cầu miếng In phải đủ mỏng, có kích thước hai chiều bằng khoảng 70% kích thước của chip xanh dương là thích hợp.
- Bước 4: Đặt đế tản nhiệt lên mâm nhiệt của máy hàn, đưa lần lượt miếng In vào và LED chip lên đế tản nhiệt. Điều chỉnh nhiệt độ mâm nhiệt khoảng 150-160⁰C, sử dụng kim hàn đè lên chip trong khi In nóng chảy.
- Bước 5: Hàn dây vàng lên các điện cực của LED chip và các điện cực ngoài.
- Bước 6: Đóng vỏ (thấu kính), hoàn thiện (Hình 2. 37 d)



Hình 2. 36. Sơ đồ cấu tạo của LED.

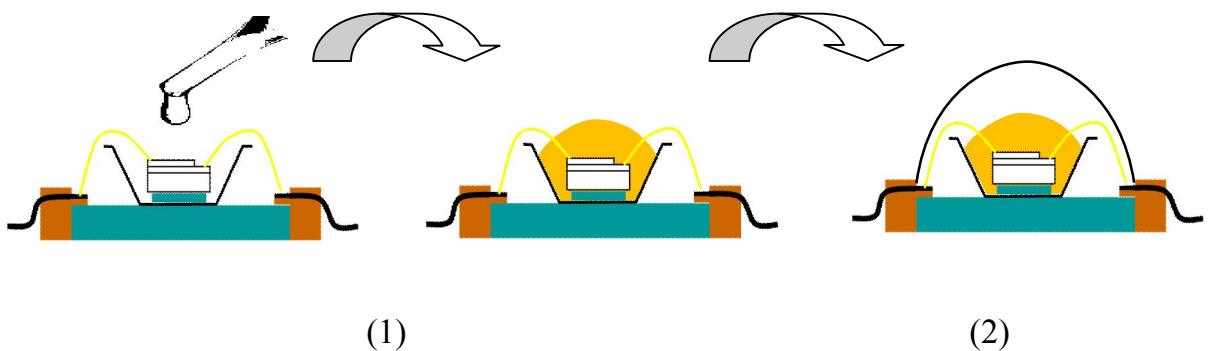


Hình 2. 37. Các linh kiện đơn lẻ của LED xanh dương: Đế tản nhiệt (a), bề mặt chip LED (b), Kiểm tra hoạt động của chip LED (c), LED đóng vỏ (d).

Quá trình hàn gắn được thực hiện bằng máy hàn MECH –EL Serial: 5662, Model: 709, Volts: 115, máy hàn dây vàng Ball bonding procedure Model 4524 Semiautomatic Mode và HYBOND Model 626.

b, Chế tạo đèn WLED

Quy trình chế tạo WLED vô cơ được thực hiện theo sơ đồ Hình 2. 34 ở trên. Hình 2. 38 là các bước phủ lớp phát quang và đóng gói WLED vô cơ.



Hình 2. 38. Quy trình đóng gói WLED vô cơ: Phủ tổ hợp phát quang (1), Gắn thấu kính (2).

Kết luận chương 2

- Với mục tiêu nghiên cứu, chế tạo các tổ hợp phát quang ứng dụng cho chiếu sáng như OLED và LED để hoàn thành luận án, chúng tôi đã sử dụng các phương pháp công nghệ, cũng như các phép đo đặc hiện đại, có độ tin cậy cao.
- Việc nghiên cứu các đặc trưng cấu trúc, quang của các màng tổ hợp phát quang được thực hiện trên các thiết bị hiện đại như Xray, FE-SEM, LB-550, Hệ quang phổ phân giải cao... Ngoài ra, để thuận tiện hơn trong quá trình chế tạo và khảo sát, nghiên cứu, chúng tôi đã chủ động xây dựng thêm các hệ công nghệ và khảo sát mẫu bao gồm: Hệ khuấy cơ học để trộn mẫu; Hệ đo độ ổn định của WLED bằng quả cầu tích phân 150 cm và máy đo độ rọi LUXMETER (LX1010BS); Bộ gá mẫu dịch chuyển 2 chiều sử dụng đo phổ huỳnh quang; Hệ tạo bụi nano (BNN) để chuẩn bị mẫu trước khi sử dụng khảo sát phân bố kích thước hạt bằng hệ LB-550.
- Sử dụng phương pháp quay phủ li tâm có thể chế tạo các màng mỏng tổ hợp (PEDOT+TiO₂ và MEH-PPV+TiO₂) chứa nano ôxit titan thương phẩm (kích thước ~5 nm) và nano TiO₂ chế tạo (~7 nm).
- Trên cơ sở các màng mỏng tổ hợp đã chế tạo OLED cấu trúc ITO/PEDOT+TiO₂/MEH-PPV+TiO₂/Alq₃/LiF/Al để khảo sát các đặc trưng điện phát quang và các thông số khác của linh kiện sau khi đóng vỏ.
- Tổng hợp thành công bột YAG:Ce nano sử dụng làm lớp tổ hợp phủ lên chip LED. Chế tạo 5 loại tổ hợp phát quang cho WLED với các độ dày lớp phủ khác nhau để khảo sát các thông số của đèn WLED.
- Thiết kế và chế tạo đèn WLED từ chip LED xanh dương loại 1 W và các linh phụ kiện đơn lẻ khác như dây dẫn vàng, đế tản nhiệt, chao và chóa đèn cho chiếu sáng rần.

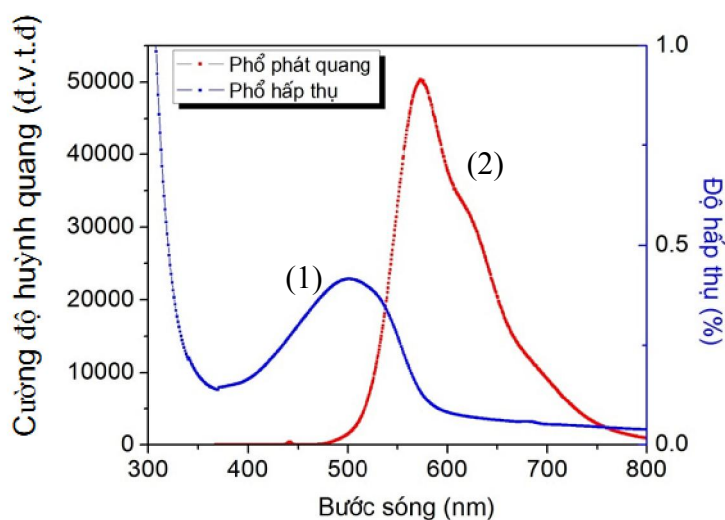
Chương 3

NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU VÀ LINH KIỆN PHÁT SÁNG HỮU CƠ (OLED)

3.1. Đặc trưng tính chất của các lớp vật liệu trong OLED

3.1.1. Phổ hấp thụ, huỳnh quang của màng MEH-PPV

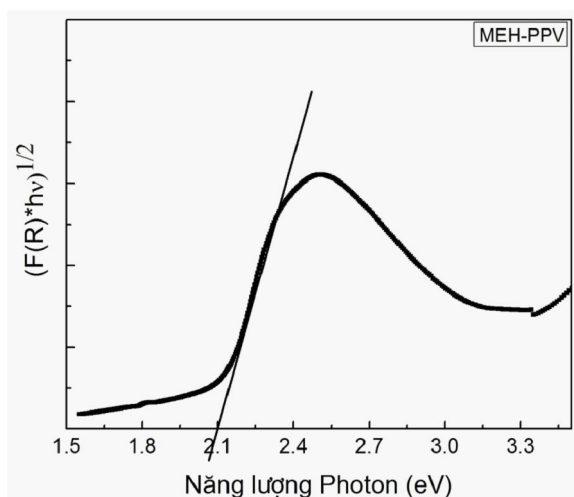
Poly[2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene] (MEH-PPV) là một loại polymer có phổ hấp thụ ở vùng ánh sáng xanh dương và phát quang mạnh trong vùng ánh sáng màu vàng. Hình 3. 1 dưới đây là kết quả phổ huỳnh quang và phổ hấp thụ của MEH-PPV bằng hệ quang phổ phân giải cao Microspec-235b Viện Khoa học Vật liệu và máy quang phổ hấp thụ UV/VIS/NIR Jasco V570 khoa Vật lý kỹ thuật và Công nghệ Nano, trường Đại học Công nghệ, ĐHQG HN.



Hình 3. 1. Phổ quang huỳnh quang (2) và phổ hấp thụ (1) của màng MEH-PPV được kích thích bởi bước sóng 442 nm của laser He-Cd.

Trên hình Hình 3. 1 là phổ hấp thụ và phát quang của MEH-PPV. Đỉnh phổ hấp thụ khoảng 500 nm là do dịch chuyển điện tử giữa mức $\pi - \pi^*$ của MEH-PPV [66]. Từ phổ hấp thụ của MEH-PPV, sử dụng phương pháp Tauc Plot tính được độ rộng vùng cấm của MEH-PPV. Hình 3. 2 là phổ căn bậc hai của độ hấp thụ và năng

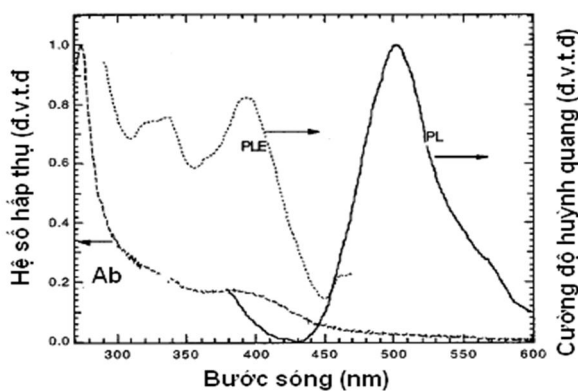
lượng theo năng lượng photon. Từ đồ thị ta tính được độ rộng vùng cấm của MEH-PPV là 2,1 eV.



Hình 3. 2. Phổ căn bậc 2 của độ hấp thụ và năng lượng theo năng lượng photon theo phương pháp Tauc plot.

3.1.2. Phổ hấp thụ và huỳnh quang của màng Aluminum tris(8-hydroxyquinoline) (Alq_3)

Alq_3 phát quang với ánh sáng nằm trong vùng nhạy với mắt người với bước sóng $\lambda_{em} = 530nm$. Hình 3. 3 là phổ hấp thụ và quang phát quang của Alq_3 . Tương tự MEH-PPV cũng bằng phương pháp Tauc Plot ta tính được độ rộng vùng cấm của Alq_3 là khoảng 2,8 eV.



Hình 3. 3. Phổ hấp thụ (Ab), huỳnh quang (PL), huỳnh quang kích thích (PLE) của Alq_3

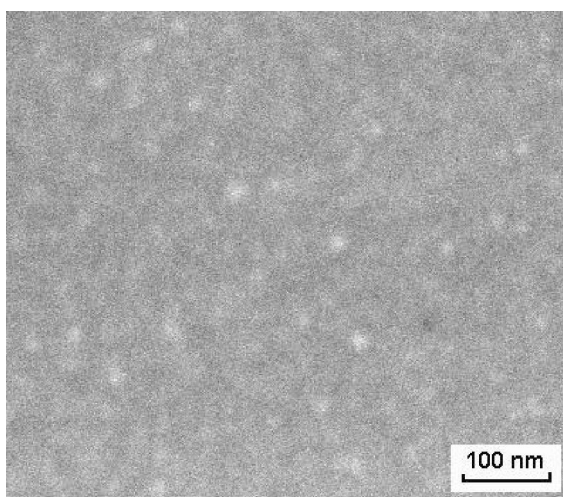
3.1.3. Vật liệu tổ hợp sử dụng làm lớp phát quang (MEH-PPV+TiO₂) và truyền lỗ trống (PEDOT+TiO₂)

Việc nghiên cứu, chế tạo OLED đã được thực hiện bởi nhiều nghiên cứu trước [2, 5, 7]. Trong luận án này chúng tôi tập trung vào nghiên cứu chế tạo OLED nhằm mục đích làm nguồn sáng phẳng và chiếu sáng. OLED có cấu trúc: ITO/PEDOT+TiO₂/MEH-PPV+TiO₂/Alq₃/LiF/Al, trong đó bột nano TiO₂ sử dụng là bột thương mại và bột tự chế tạo. Dưới đây là kết quả nhận được đối với hai loại vật liệu này.

3.1.3.1. Vật liệu tổ hợp sử dụng TiO₂ thương mại

Tổ hợp MEH-PPV+TiO₂

Tổ hợp MEH-PPV+TiO₂ được chế tạo bằng cách trộn TiO₂ thương mại với MEH-PPV, gọi tắt là MEH-PPV+TiO₂-TM. Hình 3. 4 là ảnh FE-SEM của mẫu với 20% theo khối lượng. Hạt nano TiO₂ (TiO₂) phân bố đồng đều với kích thước 5-7 nm. Ảnh hưởng của nhiệt độ trong vùng từ 120°C - 180°C lên hình thái học của màng là không đáng kể. Tuy nhiên, kết quả thực nghiệm cho thấy nhiệt độ ủ thích hợp nhất cho các tính chất khác như đặc trưng I-V và phổ quang huỳnh quang (PL) là 150°C [25, 69].

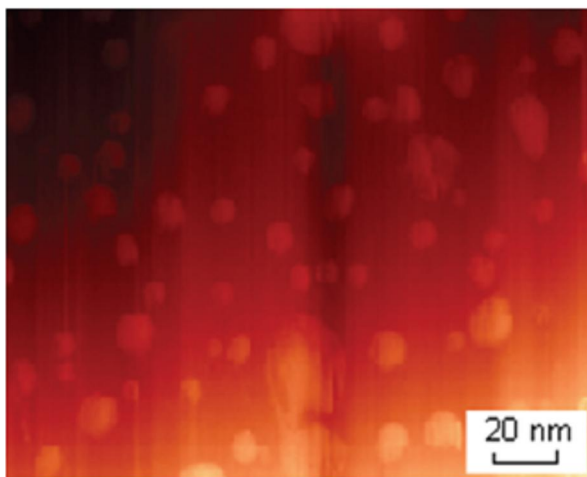


Hình 3. 4. Ảnh FE-SEM của màng tổ hợp MEH-PPV+TiO₂-TM ủ trong chân không tại 150 °C.

Tổ hợp HTL (PEDOT+TiO₂)

PEDOT là một trong số vật liệu tốt nhất được sử dụng làm lớp HTL trong OLED bởi vì PEDOT có độ truyền qua cao ở vùng nhìn thấy, độ dẫn điện tốt và khả năng chịu nhiệt [35, 91]. Nhằm nâng cao tiếp xúc giữa ITO và PEDOT, các hạt n-TiO₂ thương mại được trộn vào trong PEDOT (PEDOT+TiO₂-TM). Hình 3. 5 là ảnh AFM chụp bề mặt màng tổ hợp PEDOT+20%kl TiO₂ (kích thước hạt ~ 5 nm).

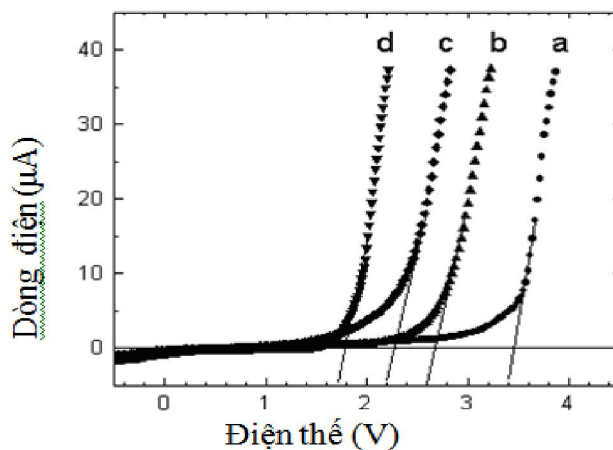
Với độ phân giải cao của AFM có thể nhận thấy sự phân bố các hạt nano là khá đồng đều và sắp xếp theo các đường vòng tròn do quá trình quay phủ ly tâm. Các hạt nano TiO₂ làm cho bề mặt của vật liệu polymer trở nên "gồ ghề" và hình thành một lượng lớn các biên tiếp xúc TiO₂/PEDOT trong màng tổ hợp PEDOT+TiO₂-TM [34].



Hình 3. 5. Ảnh AFM của bề mặt màng tổ hợp PEDOT+TiO₂-TM (20% kl).

Để hiểu rõ hơn sự ảnh hưởng của các hạt nano ôxit titan trong các lớp EL và HTL của linh kiện OLED, chúng tôi đã khảo sát đặc trưng dòng thế (I-V) của các linh kiện gồm các lớp khác nhau. Đó là OLED đơn lớp polymer (ITO/MEH-PPV/Al, kí hiệu là SMED), OLED gồm 2 lớp polymer tinh khiết (ITO/PEDOT/MEH-PPV/Al - PPMD), OLED gồm lớp kép polymer với MEH-PPV+TiO₂ làm lớp phát quang (EL) và PEDOT+TiO₂ làm lớp HTL (ITO/PEDOT+TiO₂/MEH-PPV+TiO₂/Al - PMCD), cuối cùng là OLED đa lớp cấu trúc ITO/PEDOT+TiO₂/MEH-PPV+TiO₂/LiF/Al, kí hiệu MMCD), trong đó lớp

siêu mỏng LiF làm lớp truyền điện tử (ETL). Lớp này dày 10 nm (phủ trên lớp EL) được bốc bay bằng chùm tia điện tử, trên cùng là lớp màng mỏng nhôm. Hình 3. 6 trình bày các đường cong I-V của các linh kiện.



Hình 3. 6. Đặc trưng I-V của các linh kiện OLED cấu trúc đa lớp khác nhau. (a) - Đơn lớp MEH-PPV (SMED); (b) - có thêm lớp polymer làm HTL (PPMD); (c) - có hai lớp màng tổ hợp (PMCD) và (d) - có thêm lớp LiF (MMCD).

Hình 3. 6 cho thấy điện thế mở (hay điện thế ngưỡng) của các linh kiện SMED, PPMD, PMCD và MMCD có các giá trị tương ứng là 3,4 V; 2,6V; 2,2 V và 1,7 V. Đối với điốt đầy đủ các lớp (MMCD), điện thế mở nhỏ nhất. Điều này chứng tỏ sự cân bằng tốt nhất trong tốc độ tiêm và vận chuyển hạt tải (điện tử và lỗ trống) đã đạt được nhờ các lớp HTL và LiF/Al được ghép kẹp giữa lớp EL với Anốt và EL với Kốt. Các hạt nano trong các lớp EL và HTL đã góp phần làm giảm đáng kể điện thế mở của linh kiện.

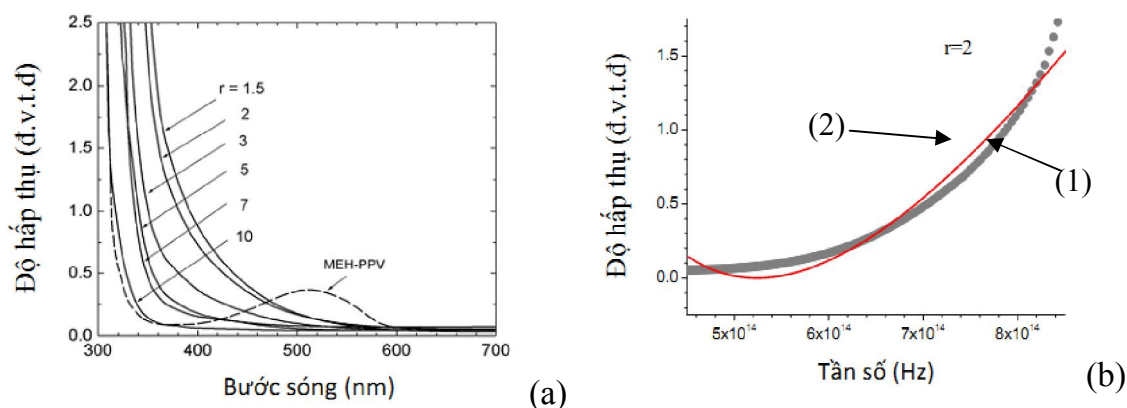
Như đã biết, ảnh hưởng của các lớp HTL, ETL và LiF/Al lên đặc trưng I-V đã được chứng minh là do quá trình cân bằng tốc độ tiêm điện tử và lỗ trống từ các điện cực vào trong lớp phát quang. Tuy nhiên, nguyên nhân các hạt nano tinh thể trộn vào polymer có thể cải thiện hiệu suất phát quang của OLED cho đến nay vẫn gây nhiều tranh luận. Các kết quả của luận án được giải thích dựa trên mô hình của Carter và các cộng sự [17]. Nhóm tác giả này đề xuất cách giải thích sự tăng hiệu suất của linh kiện có thể do sự thay đổi hình thái học của linh kiện khi có các hạt

nano trong tổ hợp. Trong quá trình quay của phương pháp quay phủ li tâm, các hạt nano bị “văng” mạnh vào polymer do tác dụng của lực tĩnh điện, và sau đó lực mao dẫn có thể cuốn dung dịch MEH-PPV vào các khe trống nhỏ xung quanh các hạt nano. Do đó các khuyết tật như lỗ hồng (tâm bắt hạt tải) được loại trừ. Hơn nữa bề mặt trên cùng các lớp polymer trở nên nhám hơn, khi bốc bay lớp LIF/AL và màng nhôm (Ktốt) lên trên tạo ra biên tiếp xúc với điện trở nhỏ nhất (tiếp xúc Ômic tốt hơn). Ngoài ra, sự phân ly và truyền điện tích tại các biên tiếp giáp nano/polymer là do quá trình tiêm điện tích, đặc biệt là điện tử vào trong polymer cũng trở nên tốt hơn làm giảm chiều cao rào thế tại các biên tiếp xúc. Do vậy điện áp làm việc của OLED tổ hợp giảm so với điện áp làm việc của OLED thuần khiết. Tại điện áp thấp, sự tiêm điện tích vào lớp phát quang được cho là bị Ktốt hạn chế, đoạn tăng rất dốc của đặc trưng I-V của điốt tổ hợp cho thấy sự tiêm điện tích tại Ktốt đang xảy ra - nguyên nhân có thể do bề mặt nhám của màng tổ hợp cấu trúc nano. Tại điện áp cao hơn, sự truyền điện tích vào lớp phát quang MEH-PPV làm xuất hiện vùng điện tích không gian tới hạn. Đây cũng là ưu điểm của màng tổ hợp MEH-PPV + nc-TiO₂ sử dụng làm lớp phát quang, cũng như các màng tổ hợp PEDOT + nc-TiO₂ hay PVK + nc-TiO₂ làm lớp truyền lỗ trống.

3.1.3.2. Vật liệu tổ hợp sử dụng TiO₂ chế tạo

Tính chất của dung dịch chứa TiO₂ chế tạo

Hình 3. 7 là phổ hấp thụ của dung dịch phân tán TiO₂ phụ thuộc vào tỉ lệ khối (r) axit oleic trong tiền chất. Phổ hấp thụ của MEH-PPV tinh khiết có một đỉnh tại ~ 520 nm, hoàn toàn phù hợp với số liệu nhận được trong các nghiên cứu trước [5, 7]. Bờ hấp thụ trên phổ của các mẫu được dịch về phía sóng ngắn (dịch xanh) khi tỉ lệ khối của axit oleic/tiền chất r tăng lên (Hình 3. 7a). Bờ hấp thụ tương ứng với r từ 1,5 đến 10 nằm trong khoảng từ 354 nm đến 308 nm.



Hình 3. 7. Phổ hấp thụ của TiO_2 chế tạo phân tán trong dung dịch với r từ 1,5 đến 10 (a). Đường phụ thuộc vào tần số của hệ số hấp thụ nhận được từ số liệu thực nghiệm UV-Vis (1) và đường trùng khít (2) cho trường hợp $r=2$, cho $n = 2$.

Dữ liệu UV-Vis tại vùng bước sóng ngắn có thể sử dụng để đánh giá độ rộng vùng năng lượng cấm (E_g) của các hạt nc- TiO_2 phân tán trong dung dịch (Bảng 2) bởi phương trình sau [29]:

$$\alpha = \frac{A}{h\nu} (h\nu - E_g)^n \quad (3.1)$$

trong đó α là độ hấp thụ, h là hằng số Planck, ν - tần số của bức xạ UV-VIS, A - hằng số và $n= 0.5$ đối với chuyển dời thẳng và $n = 2$ đối với chuyển dời xiên trong chất bán dẫn. Đường cong trùng khít (Hình 3. 7b) khi $n=2$ cho kết quả phù hợp tốt.

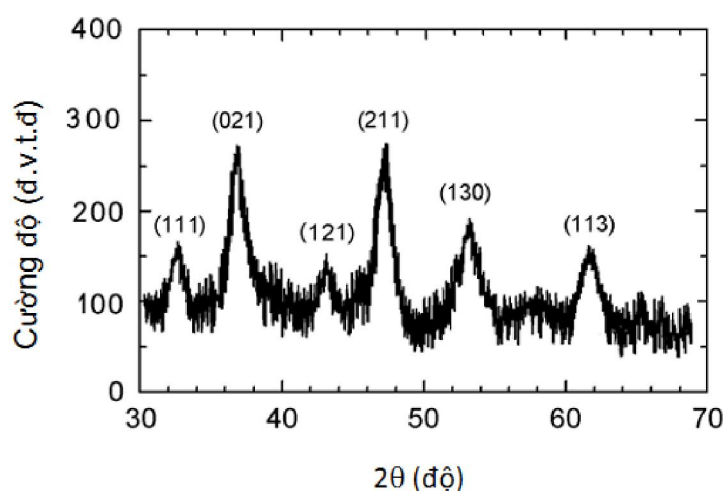
Bảng 3. 1. Độ rộng vùng cấm của nc- TiO_2 phân tán trong dung dịch phụ thuộc vào tỉ lệ khối r (xác định từ phổ hấp thụ UV-VIS).

| Ratio (r) | 1.5 | 2.0 | 3.0 | 5.0 | 7.0 | 10.0 |
|------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| E_g (eV) | 2.15 ± 0.05 | 2.17 ± 0.05 | 2.16 ± 0.05 | 2.24 ± 0.05 | 2.33 ± 0.06 | 2.37 ± 0.07 |

Kích thước hạt nc-TiO₂ được khảo sát gián tiếp nhiễu xạ tia X (XRD) trên các mẫu bột. Mẫu bột nhận được bằng cách trải dung dịch lên trên đế Si (TiO₂/Si) rồi ủ ở 450°C. Trên Hình 3. 8 là giản đồ XRD của mẫu với r =1,5. Nhận thấy có 6 đỉnh hoàn toàn trùng với các đỉnh đặc trưng của pha anatase TiO₂. Hai đỉnh (021) và (211) ứng với d = 0.240 nm và 0.192 nm, 4 đỉnh có cường độ thấp hơn là (111), (130), (113) và (121) ứng với d = 0,285 nm; 0,170 nm 0,149 nm và 0.212 nm. Kích thước hạt (R) tính được nhờ sử dụng công thức Scherrer [29]:

$$R = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.2)$$

trong đó λ là bước sóng sử dụng ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0.15406 \text{ nm}$), β - độ rộng tại 1/2 chiều cao của đỉnh (radian) và θ - góc nhiễu xạ Bragg. Kích thước trung bình của hạt nc-TiO₂ xác định từ các đỉnh trên là 8,5 nm. Tương tự, kích thước của hạt của nc-TiO₂ với r = 10 nhận được là 7 nm. Như vậy, kết quả đo XRD cho thấy kích thước hạt nano TiO₂ giảm theo chiều tăng của tỉ lệ khối r.



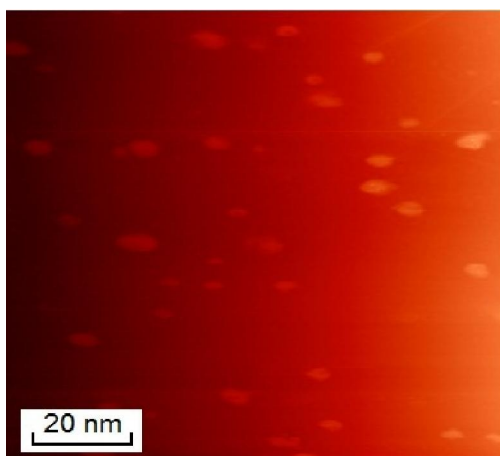
Hình 3. 8. Giản đồ nhiễu xạ tia X của bột TiO₂ trên đế Si (TiO₂/Si) cho trường hợp r = 1,5.

Trong khi đó, đối với các mẫu với r < 10, bờ hấp thụ của phổ UV-VIS của dung dịch phân tán TiO₂ phủ một phần phổ hấp thụ của MEH-PPV, trong khi đó phổ hấp thụ của mẫu với r ≥ 10 không ảnh hưởng lên phổ hấp thụ của polymer

MEH-PPV (Hình 3. 7). Vì vậy, tỉ khối $r = 10$ giữa axit oleic acid và tiền chất $[\text{Ti}(\text{iso-OC}_3\text{H}_7)_4]$ được xem như là tỉ lệ tối ưu để tổng hợp các hạt nano TiO_2 .

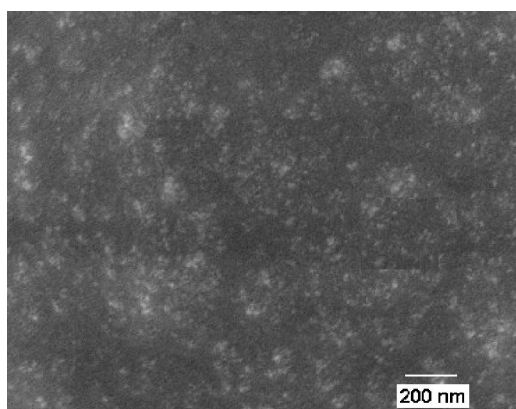
Màng mỏng tổ hợp nano sử dụng nc-TiO₂ chế tạo

Màng tổ hợp HTL nhận được từ pha trộn 20%kl nc-TiO₂ (7 nm) chế tạo vào trong PEDOT (PEDOT+TiO₂-CT). Hình 3. 5 là ảnh AFM của màng tổ hợp này. Có thể thấy ảnh AFM của tổ hợp PEDOT+TiO₂-CT khác với ảnh AFM của tổ hợp PEDOT+TiO₂-TM ở chỗ các hạt nano TiO₂ chế tạo không phải là các "quả cầu" nhỏ như TiO₂ thương mại và biên phân cách giữa TiO₂ và PEDOT vì thế không rõ ràng bằng. Điều này làm cho tiếp xúc của TiO₂ và PEDOT tốt hơn.



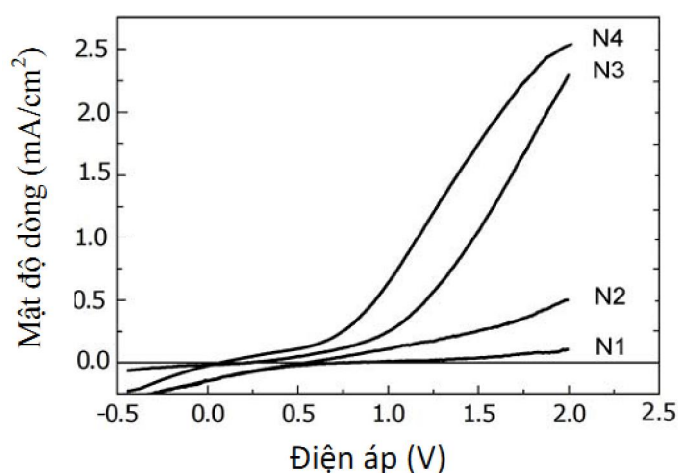
Hình 3. 9. Ảnh AFM của màng tổ hợp PEDOT+TiO₂-CT (20%kl TiO₂).

Bề mặt của tổ hợp MEH-PPV+TiO₂-CT được thể hiện bằng ảnh FE-SEM, trên Hình 3. 10, tỉ lệ khối pha trộn TiO₂-BT/MEH-PPV là 20%. Nhiệt độ ủ mẫu cũng không ảnh hưởng nhiều lên hình thái học bề mặt của màng. Tương tự như trên, nhiệt độ ủ được chọn là 150°C. Nhìn chung, ảnh FE-SEM cho thấy phân bố hạt TiO₂ là khá đồng nhất, ngoại trừ một vài điểm sáng hơn chứng tỏ có sự co cụm của các hạt nano TiO₂. Ảnh FE-SEM của tổ hợp MEH-PPV+TiO₂-CT cũng thể hiện một số nét khác với ảnh FE-SEM của tổ hợp MEH-PPV+TiO₂-TM, tuy nhiên không rõ ràng như trường hợp ảnh AFM của các tổ hợp HTL.



Hình 3. 10. Ảnh FE-SEM bề mặt màng tổ hợp MEH-PPV+TiO₂-CT (với 20 kl% nc- TiO₂) sử dụng làm lớp EL trong OLED.

Hình 3. 11 trình bày các đường cong đặc trưng dòng thế của bốn linh kiện OLED (N1, N2, N3 và N4) chế tạo từ bốn loại chuyển tiếp dị chất tương ứng H1, H2, H3 và H4. Từ hình này thấy rõ điện thế mở của OLED được cải thiện (hay giảm dần) từ N1 đến N4. Linh kiện N4 chế tạo từ hai tổ hợp cho lớp truyền lỗ trống và lớp phát quang (HTL và EL) với các hạt nano TiO₂ chế tạo (kích thước ~ 7 nm) có đặc trưng I-V tốt nhất: điện thế mở ~ 0.75 V và độ dốc của đường đặc tuyến I-V cũng cao nhất.



Hình 3. 11. Đặc trưng dòng thế (I-V) của OLED cấu tạo từ các lớp tổ hợp khác nhau.

Ở đây các linh kiện OLED được kí hiệu như sau:

N1: ITO/PEDOT/MEH-PPV/Al

N2: ITO/PEDOT/MEH-PPV+nc-TiO₂

N3: ITO/PEDOT+nc-TiO₂ /MEH-PPV/Al

N4: ITO/PEDOT+nc-TiO₂/ MEH-PPV+nc-TiO₂/Al

Có thể nhận thấy, đặc trưng I-V của các linh kiện OLED chế tạo từ các tổ hợp polymer và TiO₂ chế tạo được cải thiện đáng kể ở điện thế mở, đặc biệt đối với linh kiện N3 và N4. Điện thế mở của N3 và N4 tương ứng vào khoảng 0,95 V và 0,55 V. Trong khi đó giá trị của điện thế mở thấp nhất của OLED chế tạo từ tổ hợp sử dụng TiO₂ thương mại cao hơn hẳn, tức là vào 1,70 V (xem hình Hình 3. 6). Điều này chứng tỏ các hạt nano TiO₂ chế tạo trộn vào trong polymer đã tạo ra tiếp xúc TiO₂/polymer tốt hơn hẳn trường hợp sử dụng TiO₂ thương mại. Chuyển tiếp dị chất trong trường hợp đã tạo thuận lợi cho các hạt tải truyền qua các lớp truyền lỗ trống vào lớp phát quang.

3.2. Đặc trưng, tính chất của linh kiện OLED

3.2.1. Đặc trưng tính chất của đèn chuẩn sử dụng trong hệ Everfine YT1000 và LCS-100.

Tổ hợp phát quang, truyền điện tử và lỗ trống trong OLED nói riêng và trong các linh kiện phát sáng bán dẫn nói chung là rất quang trọng. Từ các kết quả AFM, FE-SEM, PL và I-V, bước đầu có thể đánh giá được chất lượng của các lớp màng sử dụng trong OLED. Tuy nhiên, kết quả đo đạc các đặc trưng phát quang của linh kiện sẽ là thông số quan trọng để đánh giá chất lượng của chúng. Các thiết bị sử dụng để khảo sát các linh kiện như OLED, LED trong luận án được dùng nhiều là hệ điện phát quang sử dụng quả cầu tích phân. Với mỗi hệ quả cầu tích phân, đèn chuẩn là nguồn sáng không thể thiếu được và đóng vai trò quan trọng trong việc so sánh, đánh giá các đặc trưng của mẫu (OLED, WLED). Trong luận án, hai hệ được đo đạc đặc trưng của linh kiện là hệ Everfine YT1000 và LCS-100. Đèn chuẩn sử dụng

trong hệ Everfine YT1000 là đèn halogen 10 W, có phân bố phổ năng lượng từ 380 ÷ 800 nm. Đèn chuẩn có tọa độ màu ($x=0,439$; $y=0,404$), quang thông 1461,1 lm, Hệ số hoàn màu 99,9 và nhiệt độ màu là 3000 K.

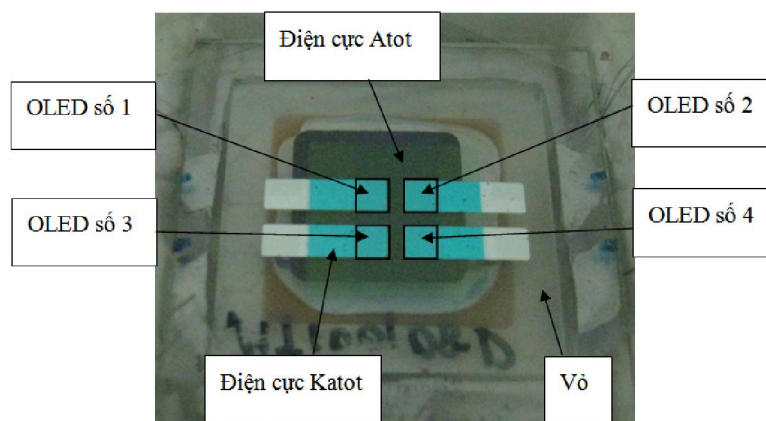
Đèn chuẩn sử dụng trong hệ LCS-100 cũng là đèn halogen nhưng có công suất 5 W, có phân bố phổ năng lượng đo được từ 360 ÷ 1000 nm. Kết quả cho thấy đèn chuẩn có tọa độ màu ($x=0,3319$; $y=0,3321$), quang thông 728 lm, Hệ số hoàn màu 95,2 và nhiệt độ màu là 5525 K.

Độ ổn định của đèn chuẩn cũng rất quan trọng trong việc đánh giá độ ổn định của các LED, OWLED chế tạo. Chính vì vậy, đèn chuẩn cũng được khảo sát độ ổn định theo thời gian. Kết quả khảo sát độ ổn định theo thời gian của đèn chuẩn được đánh giá qua các đại lượng: Quang thông (lm), nhiệt độ màu - CCT và Hệ số hoàn màu CRI. Kết quả được trình bày trong phần khảo sát các thông số của LED và OLED chế tạo.

3.2.2. Sơ đồ mạch điện khảo sát các đặc trưng của OLED đã đóng vỏ

Các OLED chế tạo được khảo sát đặc trưng I-V, phổ điện huỳnh quang và độ ổn định theo thời gian bằng hệ điện quang kết hợp quả cầu tích phân LCS-100.

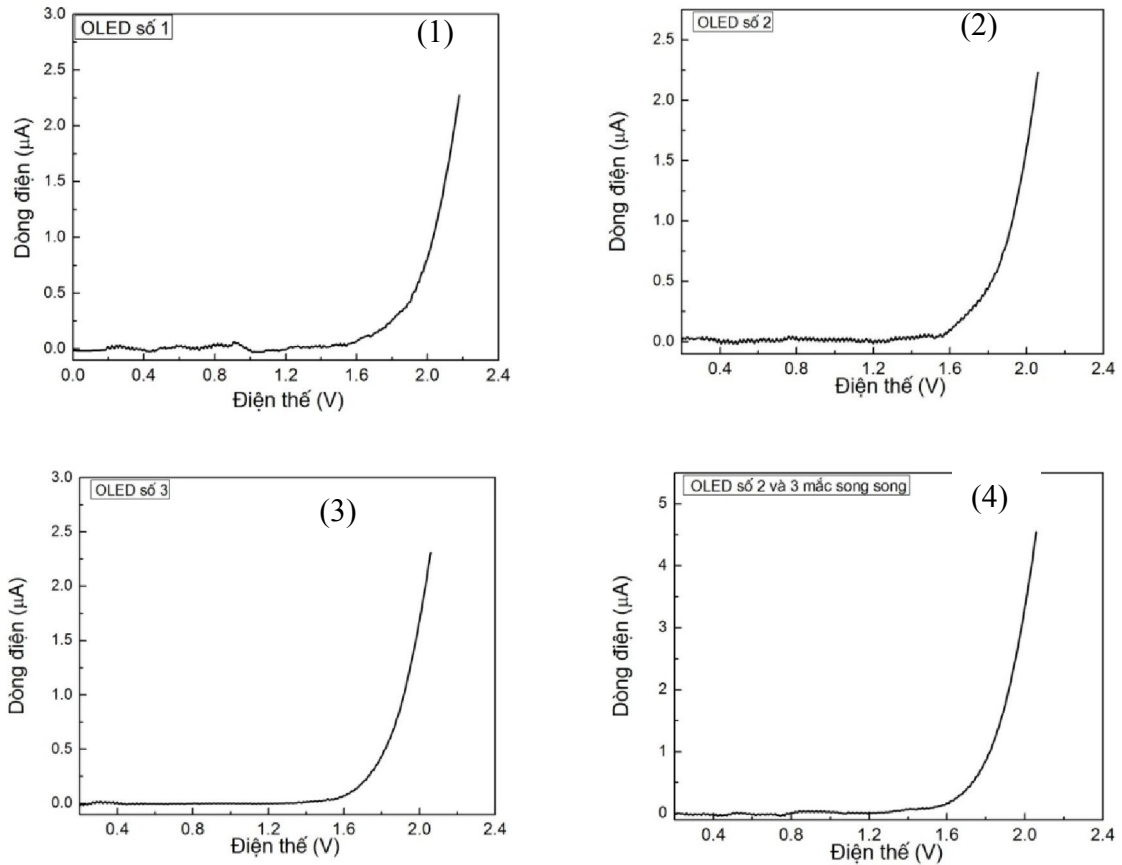
OLED được cấp điện áp thuận, với điện áp khoảng 6-9 V. Trong luận án 4 OLED được khảo sát lần lượt từng OLED đơn, khảo sát theo cặp mắc song song 2 OLED và 4 OLED.



Hình 3. 12. Ảnh chụp OLED đã đóng gói (mặt sau).

3.2.3. Đặc trưng I-V của OLED

Hình 3. 13 là đặc trưng I-V của các OLED chế tạo

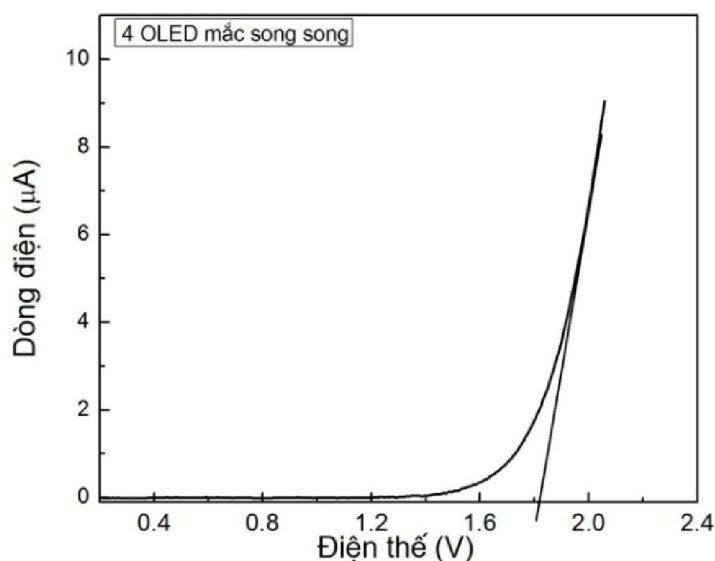


Hình 3. 13. Đặc trưng I-V của OLED: OLED số 1 (1), OLED số 2 (2), OLED số 3 (3), 2 OLED mắc song song (4).

Hình 3. 13 cho thấy điện thế mở (hay điện thế làm việc) vào khoảng $1,75 \div 1,8$ V. Giá trị điện thế mở của OLED đóng vỏ lớn hơn các linh kiện chưa đóng vỏ là do khi đóng vỏ có sử dụng lớp hợp kim chứa Cr phủ trên Ktốt để bảo vệ điện cực. Điện trở của lớp này cùng với điện trở của các tiếp xúc và dây dẫn khiến cho điện thế làm việc tăng lên chút ít (khoảng 0,06 vôn).

Kết quả khảo sát mật độ dòng trong khi OLED chiếu sáng cho thấy các OLED hoạt động với mật độ dòng khá nhỏ, trung bình khoảng $5,625 \text{ mA/cm}^2$. Giá trị này so với mật độ dòng của WLED khi hoạt động là rất nhỏ. Với dòng nhỏ như vậy thì nhiệt lượng tỏa ra khi OLED hoạt động không đáng kể. Đây là một đặc điểm

nổi bật khiến cho OLED sẽ là nguồn sáng rắn trong thế kỷ này. Thế mở của các OLED số 1, 2, 3 và cặp song song số 2,3 vào khoảng $1,75 \div 1,8$ V.



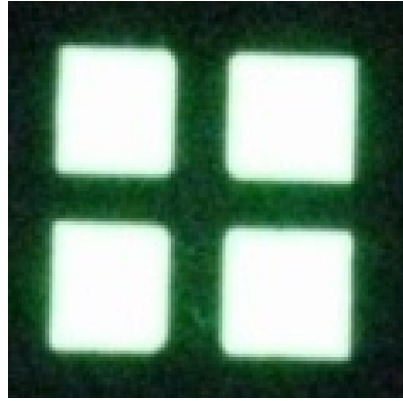
Hình 3. 14. Đặc trưng I-V của 4 OLED.

Với cấu hình 4 OLED mắc song song, Hình 3. 14 là đặc trưng I-V, với điện áp đặt vào là 6 V, dòng điện là khoảng $10 \mu\text{A}$, thế mở là khoảng 1,81 V. Trên thực tế OLED có công suất cực đại khi đặt ở điện áp 6 V và dòng đạt khoảng $900 \mu\text{A}$.

Từ các thông số về điện cho thấy với 4 OLED chế tạo có công suất tiêu thụ điện năng khá nhỏ, vào khoảng 5,4 mW. Với công suất tiêu thụ như vậy là rất nhỏ so với công suất tiêu thụ của LED vô cơ (loại WLED sử dụng cho chiếu sáng thường có công suất từ 1W) và nhỏ hơn rất nhiều so với công suất tiêu thụ của các đèn hiện tại như đèn huỳnh quang, compact,...

3.2.4. Đặc trưng điện phát quang của OLED

Hình 3. 15 là hình ảnh 4 OLED đã đóng gói và đang phát sáng.

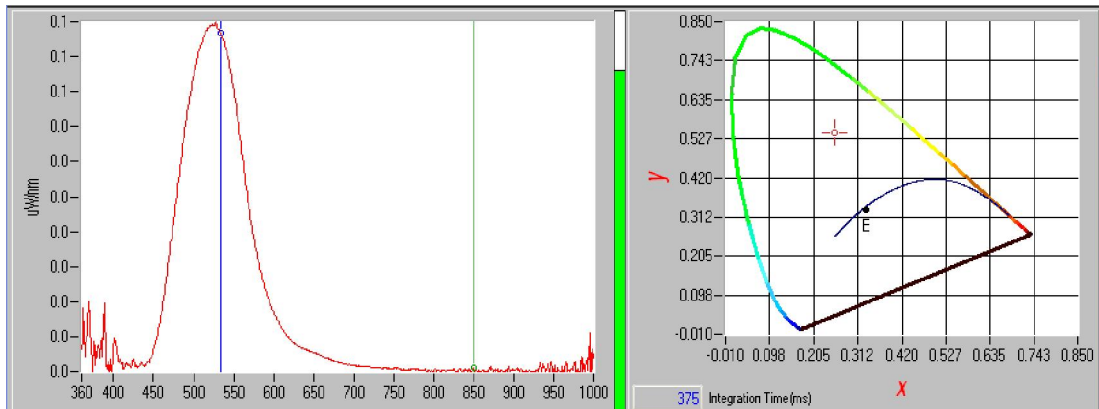


Hình 3. 15. Ảnh OLED đang phát sáng (mặt trước): 4 OLED mắc song song với điện áp đặt vào 6 V.

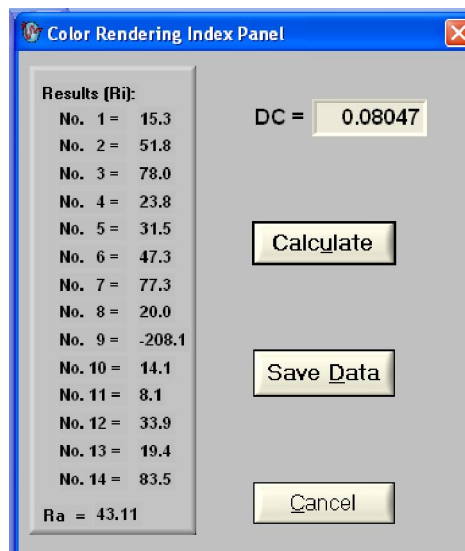
Do 4 OLED mắc song song, với thể mở của các OLED là khá gần nhau nên khi điện áp được điều chỉnh qua mức 1.7 V, các OLED bắt đầu sáng. Trên Hình 3. 15 là hình ảnh 4 OLED đang phát sáng với điện áp đặt vào 6 V, mật độ dòng điện đo được là $5,625 \text{ mA/cm}^2$. Từ hình ảnh cho thấy bề mặt của OLED phát sáng rất đồng đều.

Hình 3. 16 là kết quả phân bố phổ năng lượng và biểu đồ màu của OLED. OLED chế tạo được có phổ phát xạ từ 450 nm đến 600 nm. OLED có tọa độ màu là $x= 0,2567$, $y=0,5447$, nhiệt độ màu 7061 °K và quang thông khoảng 0,24 lm. 4 OLED chế tạo được với quang thông nhỏ hơn nhiều so với một LED vô cơ (với LED vô cơ 1 W, quang thông khoảng 15 lm). Tuy nhiên, với diện tích của OLED là khoảng $4 \times 2 \times 2 \text{ mm}^2$ thì quang thông như vậy cũng là khá lớn. Giả sử nếu ta tăng diện tích của OLED lên cỡ 30 lần (diện tích OLED khoảng $5 \times 5 \text{ cm}$) thì quang thông đạt được có thể so sánh với LED vô cơ 1 W. Nhìn bằng mắt thường ta cũng cảm nhận được OLED có ánh sáng trắng xanh với thành phần phổ mạnh nhất là vùng xanh lá cây 530 nm. Từ kết quả khảo sát cũng đo được Hệ số hoàn màu CRI của OLED chế tạo là 43,11 (Hình 3. 17). Hệ số hoàn màu này kém xa so với các đèn chiếu sáng bây giờ (CRI: 70÷100). Chúng ta biết rằng Hệ số hoàn màu của một nguồn sáng được đánh giá bằng cách so sánh với 14 màu chuẩn. Từ kết quả phổ điện quang của OLED (Hình 3. 16) cho thấy OLED chế tạo được còn thiếu nhiều

màu phần xanh dương và màu đỏ. Đây cũng chính là nguyên nhân khiến cho OLED có Hệ số hoàn màu thấp. Công suất quang của 4 OLED có được là 44,4 lm/W.



Hình 3. 16. Kết quả Phổ công suất và biểu đồ màu của OLED.



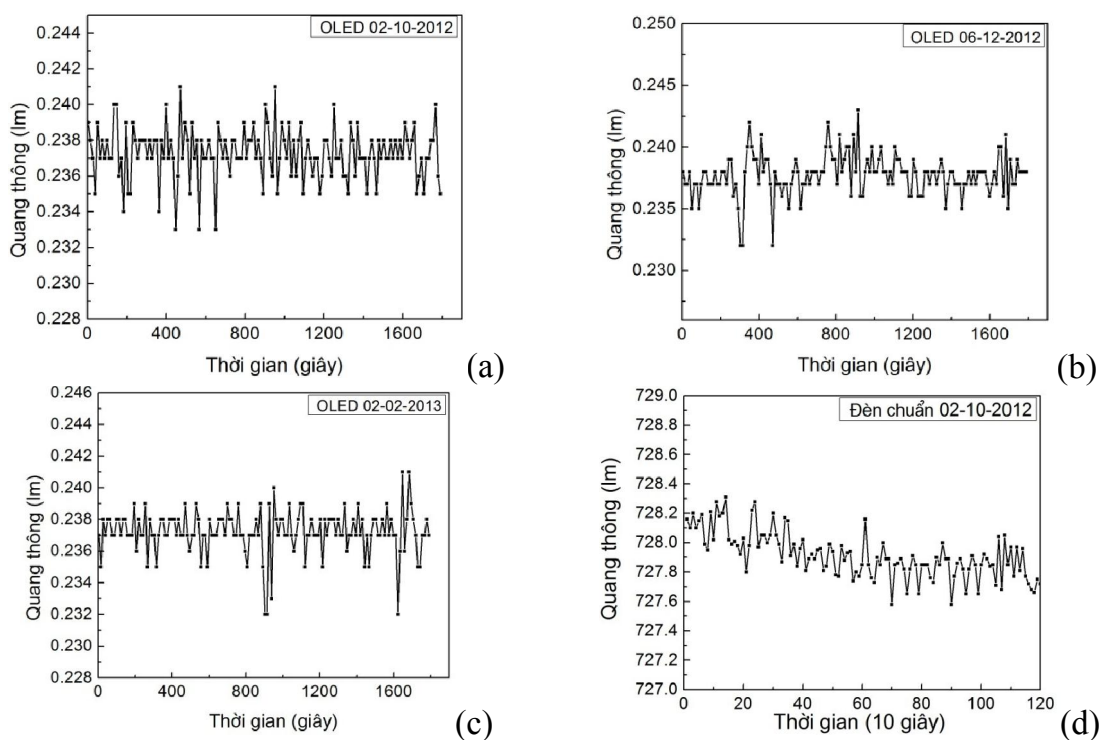
Hình 3. 17. Kết quả tọa độ màu của OLED

3.2.5. Độ ổn định của OLED theo thời gian

Để đánh giá độ ổn định của OLED, cần phải có phương pháp riêng để khảo sát. Trong điều kiện của phòng thí nghiệm, luận án chưa thể khảo sát độ ổn định cũng như tuổi thọ của các OLED. Tuy nhiên các OLED được khảo sát độ ổn định theo thời gian bằng hệ LCS-100. Thông qua độ ổn định của quang thông, Hệ số hoàn màu CRI và nhiệt độ màu (CCT) của OLED ta có thể đánh giá được ổn định của OLED. Các OLED được bảo quản trong điều kiện không khí bình thường và được

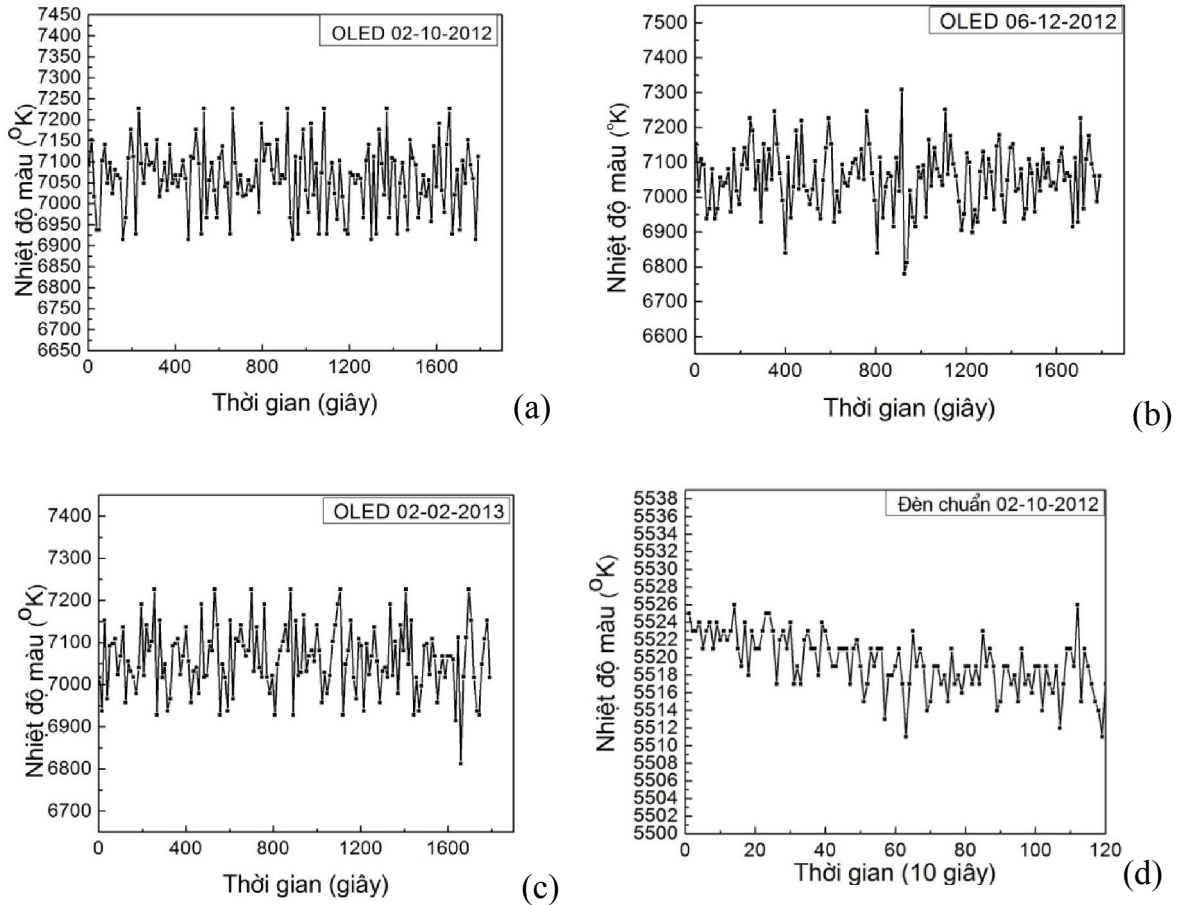
đo kiểm tra định kỳ vào các thời gian: tháng 10/2012; 12/2012; 01/2013 với thời gian đo 30 phút. Quá trình đo đạc được thực hiện trên hệ LCS-100. Kết quả thu được là độ ổn định theo thời gian của các đại lượng như: Quang thông (lm), nhiệt độ màu CCT (K), Hệ số hoàn màu CRI. 4 OLED được mắc song song với điện áp thuận 9 V được cấp bởi nguồn nuôi Keithley 2602A.

Hình 3. 18 là độ ổn định theo thời gian của quang thông của cặp 4 OLED được khảo sát lần 1, lần 2, lần 3 lần lượt theo các ngày 02/10/2012, 06/12/2012, 02/01/2013 và quang thông của đèn chuẩn. Kết quả đo được quang thông của OLED là khoảng 0,2375 lm. Quang thông của OLED là khá ổn định với độ thăng giáng là 1,7%; 2,1% và 1,9% đối với các lần khảo sát 1, 2, 3 và đèn chuẩn có độ thăng giáng là 1,7%. Độ thăng giáng ở đây là tỷ lệ phần trăm giữa hiệu của quang thông lớn nhất với quang thông nhỏ nhất trên quang thông trung bình. So với các LED vô cơ thì 4 OLED này có quang thông khá ổn định trong khoảng thời gian khảo sát.



Hình 3. 18. Độ ổn định theo thời gian của quang thông 4 OLED: khảo sát lần 1 (a), lần 2 (b), lần 3 (c) và đèn chuẩn loại 5 W (d).

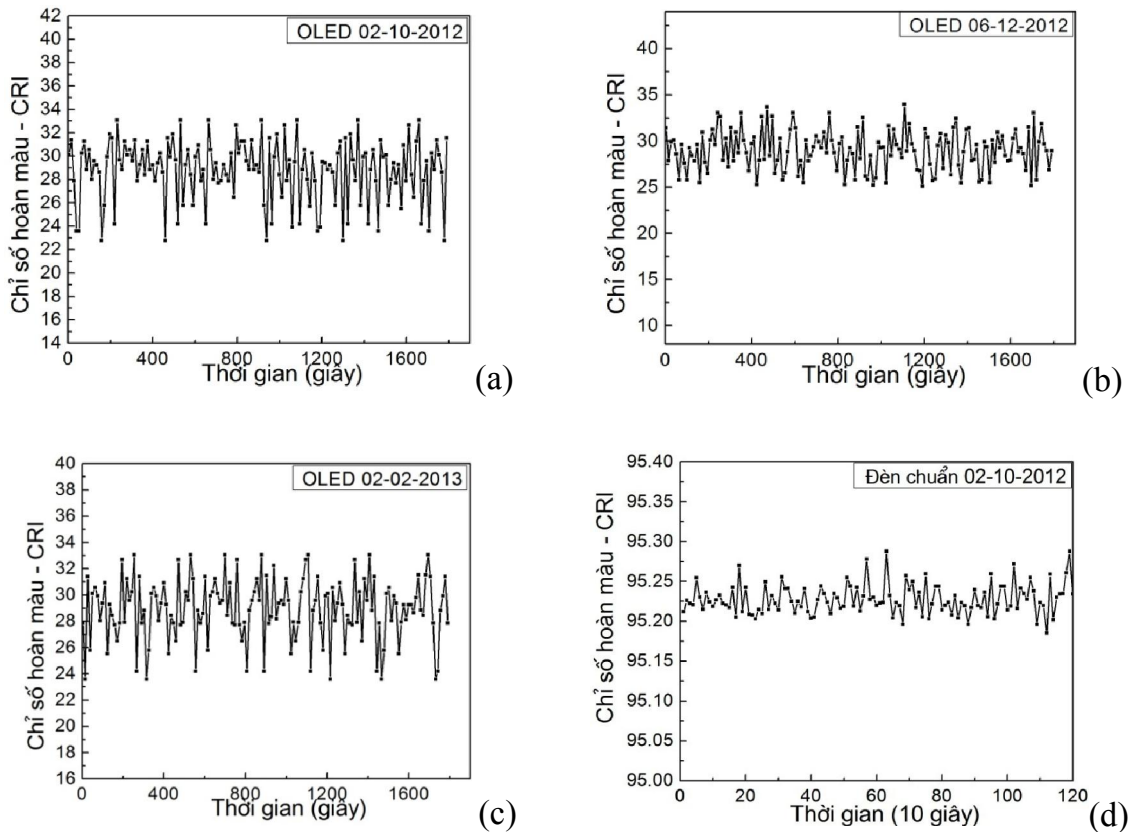
Tương tự kết quả độ ổn định theo thời gian của quang thông, Hình 3. 19 là kết quả độ ổn định theo thời gian của nhiệt độ màu của cặp 4 OLED và đèn chuẩn theo thời gian.



Hình 3. 19. Độ ổn định theo thời gian của nhiệt độ màu 4 OLED: khảo sát lần 1 (a), lần 2 (b) và lần 3 (c) và đèn chuẩn loại 5 W(d).

Từ kết quả cho thấy OLED chế tạo có nhiệt độ màu cũng khá ổn định với độ thăng giáng tương ứng trong các lần khảo sát 1, 2, 3 là 2,2%, 4,9%, 2,9% và độ thăng giáng của đèn chuẩn là 0,1%.

Hình 3. 20 là kết quả sự ổn định của Hệ số hoàn màu CRI theo thời gian của OLED chế tạo được.



Hình 3. 20. Độ ổn định theo thời gian của Hệ số hoàn màu 4 OLED: khảo sát lần 1 (a), lần 2 (b) và lần 3 (c) và đèn chuẩn (d).

Từ kết quả cho thấy OLED chế tạo có Hệ số hoàn màu có độ thăng giáng tương ứng trong các lần khảo sát 1, 2, 3 là 17%, 15% và 16% và đèn chuẩn là 0,05.

3.2.6. Phân tích khả năng sử dụng OLED làm nguồn sáng

Từ những kết quả khảo sát của OLED trên ta thấy OLED với cấu trúc ITO/PEDOT+TiO₂/MEH-PPV+TiO₂/Alq₃/LiF(0,5)/Al OLED chế tạo có Hệ số hoàn màu, quang thông và hiệu suất quang thu được còn thấp. Để có thể ứng dụng cho chiếu sáng cần phải cải thiện được quang thông cũng như Hệ số hoàn màu. Để có thể cải thiện được Hệ số hoàn màu cần chế tạo lớp tổ hợp phát quang với nhiều thành phần polymer khác có phổ bức xạ trong vùng xanh dương và vùng màu đỏ. Quang thông của OLED có thể được cải thiện với diện tích OLED lớn hơn.

Kết luận chương 3

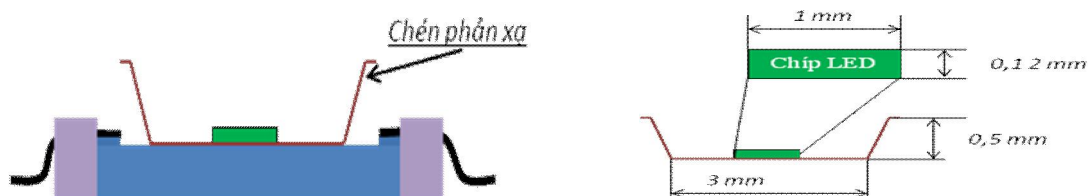
- Các kết quả khảo sát phổ hấp thụ và quang phát quang của MEH-PPV và Alq₃ cho thấy:
 - + MEH-PPV hấp thụ mạnh vùng ánh sáng xanh dương và có phổ phát quang mạnh vùng ánh sáng màu vàng. Từ phổ hấp thụ tính được độ rộng vùng cấm của MEH-PPV là ~2,1 eV.
 - + Alq₃ hấp thụ mạnh vùng ánh sáng 400 nm và phát quang vùng ánh sáng 530 nm. Từ phổ hấp thụ tính được độ rộng vùng cấm của Alq₃ vào khoảng 2,8 eV
- Với kích thước hạt TiO₂ 5-7 nm, màng mỏng tổ hợp PEDOT+TiO₂ và MEH-PPV+TiO₂ tỷ lệ là 20% kl, TiO₂ phân tán trong tổ hợp với độ đồng nhất cao.
- Các linh kiện OLED chế tạo từ tổ hợp MEH-PPV+TiO₂ CT cho kết quả tốt hơn cả về điện thế làm việc, hiệu suất phát quang, thời gian sống và độ ổn định cao.
- Việc chế tạo thành công OLED cấu trúc ITO/PEDOT+TiO₂/MEH-PPV+TiO₂/Alq₃/LiF/Al có quang thông khoảng 25 lm/cm², công suất 44,5 lm/W và hệ số hoàn màu 43,11 hoàn toàn có triển vọng phát triển thành đèn chiếu sáng cỡ nhỏ. Tuy nhiên quang thông và Hệ số hoàn màu của OLED chưa cao so với WLED. Để có thể sử dụng OLED làm nguồn sáng cần phải nâng cao công suất, cải tiến hệ số hoàn màu và quang thông của đèn OLED. Điều này có thể thực hiện trong các công trình tiếp theo, bằng cách chế tạo các lớp hữu cơ/polymer với diện tích lớn hơn và chứa nhiều thành phần phát quang phổ rộng hơn.

Chương 4

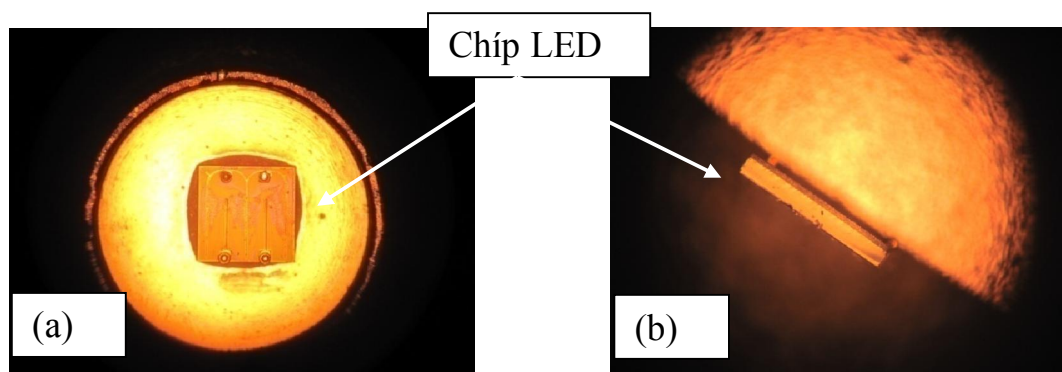
NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU VÀ LINH KIỆN PHÁT SÁNG SỬ DỤNG LED VÔ CƠ

4.1. Khảo sát độ dày của lớp phát quang phủ lên chip LED

Theo quy trình chế tạo mẫu (Hình 2. 34 trong chương 2) tổ hợp phát quang đồng thời được phủ trên đế thủy tinh để khảo sát các đặc trưng quang và đồng thời được phủ trên chip LED xanh dương để tạo LED ánh sáng trắng. Độ dày của lớp phủ lên chip LED có thể ảnh hưởng đến nhiều thông số của WLED như quang thông, Hệ số hoàn màu, hay nhiệt độ màu... Việc khảo sát độ dày lớp phát quang sau khi phủ lên chip LED được khảo sát bằng kính hiển vi quang học. Thông số độ dày của các mẫu tương ứng với thông số thể tích của mẫu phủ lên chip LED. Hình 4. 1 là sơ đồ kích thước của chip LED xanh dương và chén phản xạ. Hình 4. 2 là ảnh chụp qua kính hiển vi của chip LED xanh dương.

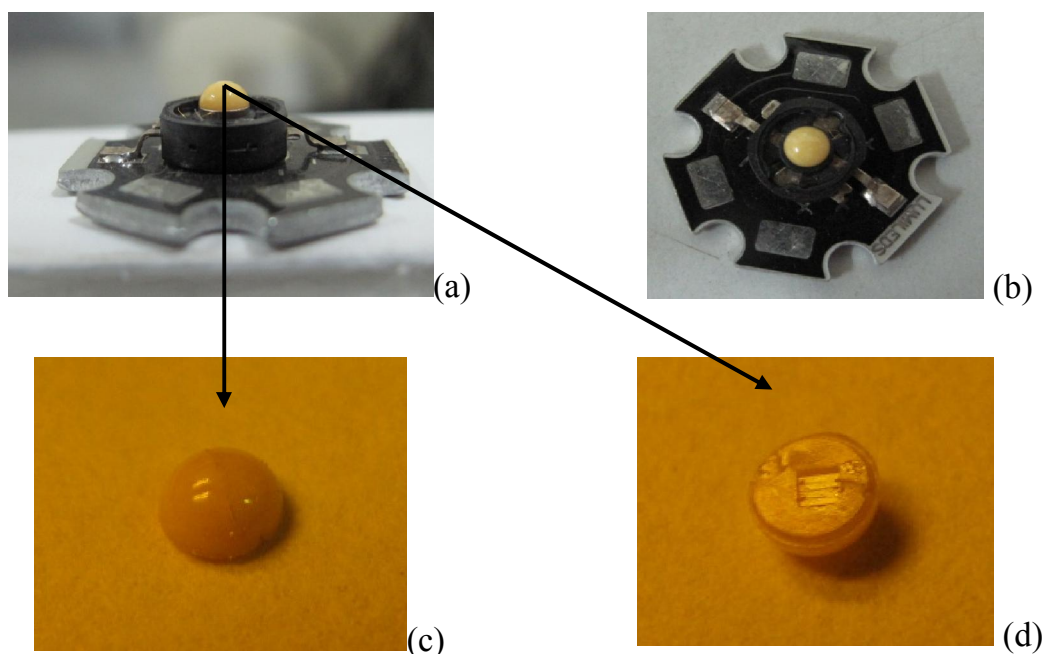


Hình 4. 1. Cấu trúc chip, đế tản nhiệt và chén phản xạ của LED xanh dương.



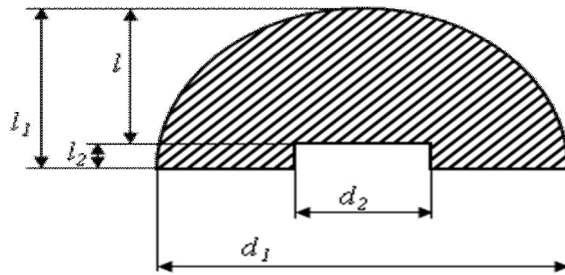
Hình 4. 2. Ảnh chụp qua kính hiển vi quang học của chip LED: Mặt trên (a), mặt ngang (b) của chip LED.

Tổ hợp phát quang được nhỏ lên trên mặt của chip LED theo các thể tích khác nhau. Sau khi khảo sát các thông số của LED, tổ hợp phát quang được tách ra để khảo sát chiều dày. Hình 4. 3 là hình ảnh chip LED sau khi phủ tổ hợp phát quang và hình ảnh tổ hợp phát quang được tách khỏi chip LED để khảo sát độ dày.



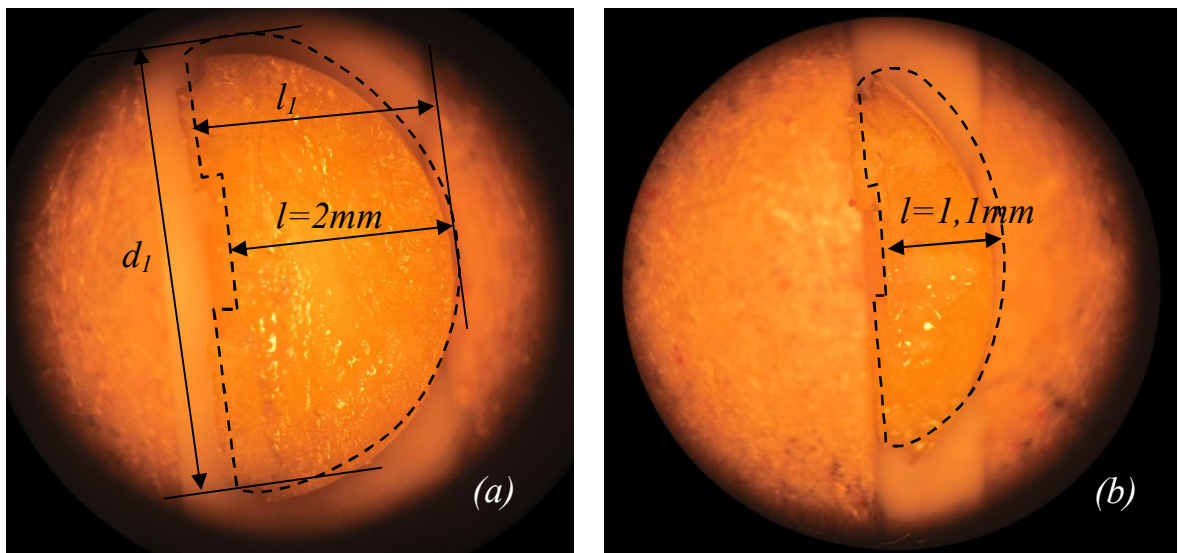
Hình 4. 3. Hình ảnh LED đã phủ tổ hợp phát quang (a, b) và tổ hợp phát quang sau khi tách khỏi chip LED (c, d).

Tổ hợp phát quang sau khi tách khỏi chip LED được cắt đều làm hai phần và được khảo sát các thông số kích thước như bề dày, đường kính bằng kính hiển vi quang học. Kích thước của tổ hợp phát quang được đo bằng thước gắn trên kính hiển vi. Từ thước đo ta đọc được bề ngang của chip LED (d_2) và độ dày của tổ hợp (l). Hình 4. 4 là Sơ đồ mặt cắt ngang của tổ hợp phát quang sau khi đã tách khỏi chip LED.



Hình 4. 4. Mặt cắt ngang của tổ hợp phát quang sau khi đã tách khỏi chip LED.

Hình 4. 5 là ảnh chụp qua kính hiển vi của tổ hợp phát quang TH3



Hình 4. 5. Ảnh chụp mặt cắt ngang của lớp phát quang sau khi tách ra khỏi chip của TH3-M1 (a), TH3-M4 (b).

Bảng 4. 1 là thông số chế tạo và khảo sát chiều dày của tổ hợp phát quang TH3

Bảng 4. 1. Thông số chế tạo và khảo sát chiều dày mẫu.

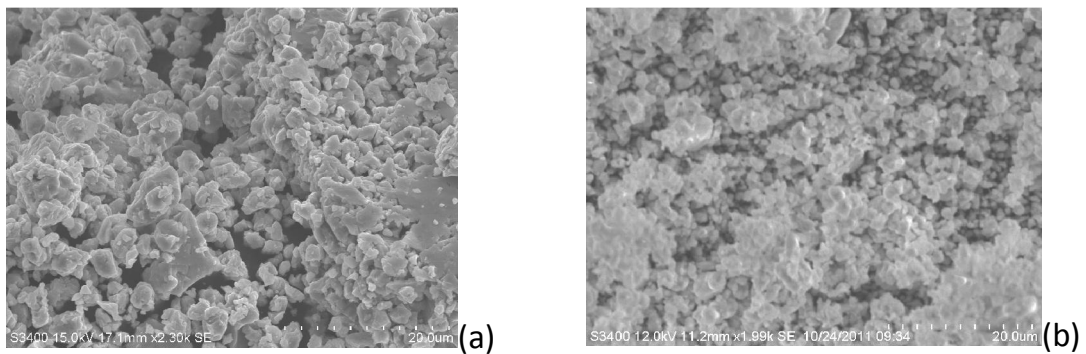
| STT | Mẫu | Thể tích dung dịch phát quang (μl) | Bề dày (mm) |
|-----|--------|---|-------------|
| 1 | TH3-M1 | 8 | 2 |
| 2 | TH3-M2 | 7 | 1.7 |
| 3 | TH3-M3 | 6 | 1.4 |
| 4 | TH3-M4 | 5 | 1.1 |
| 5 | TH3-M5 | 4 | 0.9 |
| 6 | TH3-M6 | 2 | 0.6 |

4.2. Đặc trưng, tính chất của các lớp vật liệu phủ trong linh kiện WLED

4.2.1. Vật liệu phát quang YAG:Ce thương mại (YAG:Ce TM)

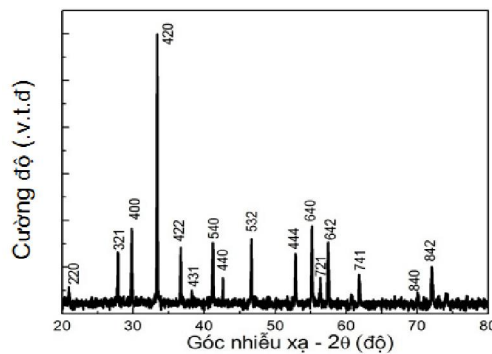
4.2.1.1. Cấu trúc, kích thước bột phát quang YAG:Ce TM

Bột phát quang YAG:Ce TM có kích thước khá lớn, để tăng hiệu quả khi trộn lẫn với polymer MEH-PPV hay QDs CdSe/ZnS, YAG:Ce được nghiền nhỏ trước khi sử dụng. Hình 4. 6 là kết quả khảo sát kích thước bột phát quang YAG:Ce thương mại.



Hình 4. 6. Ảnh SEM bột YAG:Ce TM chưa nghiền (a), sau khi nghiền (b).

Từ kết quả cho thấy YAG:Ce TM có kích thước phân bố trong khoảng 1÷5 μm. Sau khi nghiền, kích thước có giảm đi đáng kể, có nhiều hạt có kích thước cỡ vài trăm nm. Tính chất phát quang của YAG:Ce phụ thuộc nhiều đặc tính kết tinh của YAG [53]. YAG có sự kết tinh càng cao thì cường độ phát quang càng lớn. Hình 4. 7 là kết quả đo nhiễu xạ tia X của bột YAG:Ce TM theo Pattern: 00-033-0040, CAS Number: 12005-21-9 (phụ lục 1)

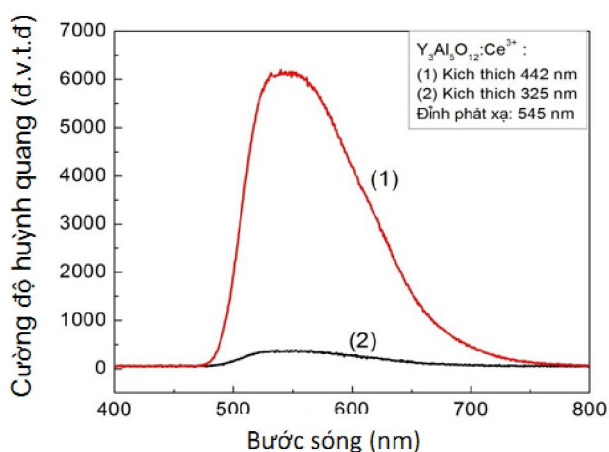


Hình 4. 7. Phổ nhiễu xạ tia X của YAG:Ce TM

Từ kết quả cho thấy độ kết tinh của YAG:Ce TM là khá cao với đỉnh mạnh nhất là đỉnh (420).

4.2.1.2. Tính chất quang phát quang của YAG:Ce TM

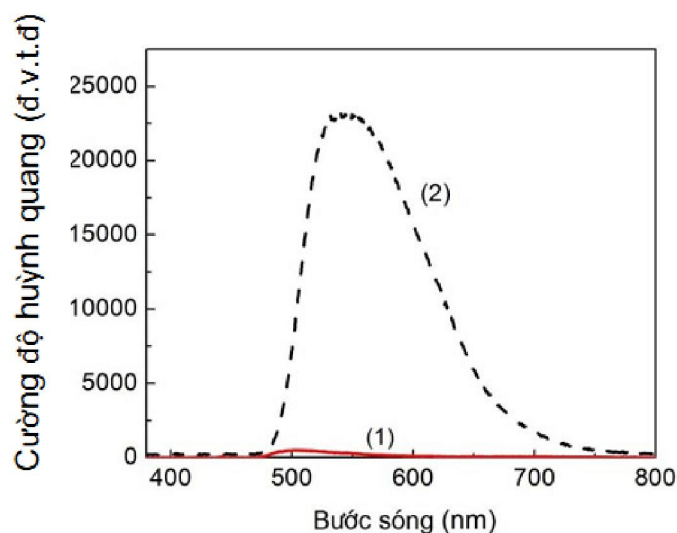
Bột phát quang vô cơ $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ (YAG:Ce) là bột phát quang thương mại (YAG:Ce TM) được sản xuất tại Anh, có kích thước 5 μm , đỉnh phát quang 545 nm được sử dụng để chế tạo WLED hiện nay. Trước khi phủ lên LED chip chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu tính chất quang của YAG:Ce TM với nguồn kích thích là Laser He-Cd hai bước sóng 325 và 442 nm. Bột YAG:Ce TM thường được trộn với keo trong suốt trong vùng khả kiến tạo thành dạng keo bột rồi phủ lên chip LED xanh dương. Trong luận án chúng tôi đã sử dụng loại keo trong suốt là loại Poly(methyl methacrylate) (PMMA). Hình 4. 8 trình bày phổ quang phát quang của YAG:Ce TM.



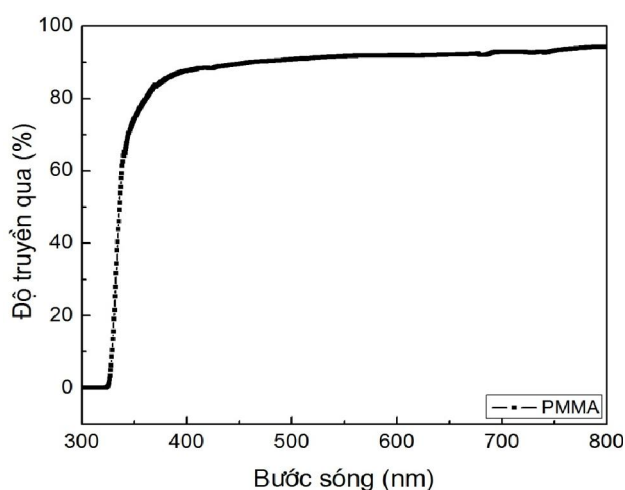
Hình 4. 8. Phổ quang phát quang của bột vô cơ YAG:Ce kích thích tại bước sóng 325 và 442 nm

Từ kết Hình 5.8 chúng tôi nhận thấy, bột YAG:Ce TM có cường độ phát quang mạnh với bước sóng kích thích 442 nm và cường độ phát quang yếu với bước sóng kích thích là 325 nm. YAG:Ce TM có đỉnh phổ phát quang khoảng 545 nm. Tỷ lệ so sánh giữa cường độ phát quang được kích thích bằng 442 nm và 325 nm là khoảng 30 lần. Theo một số kết quả nghiên cứu trước, YAG:Ce có phổ hấp thụ tại 2 đỉnh 340 nm và 460 nm (phụ lục 2). Trong đó, đỉnh phổ hấp thụ mạnh là 460 nm. Từ kết quả cho thấy YAG:Ce TM có thể kết hợp với chip LED xanh dương để chế tạo WLED.

PMMA có vai trò làm keo và làm thấu kính trong WLED. PMMA làm môi trường phân tán, giữ bột YAG:Ce ổn định trên chip LED. PMMA thường chiếm 50-80% trong mỗi WLED vì vậy việc khảo sát đặc tính quang phát quang và quang hấp thụ là rất cần thiết. Hình 4. 9 và Hình 4. 10 là phổ quang phát quang và phổ truyền qua của keo PMMA đã sử dụng.



Hình 4. 9. Phổ quang phát quang của PMMA (1) và bột vô cơ YAG:Ce TM (2) kích thích bởi bước sóng 442 nm.



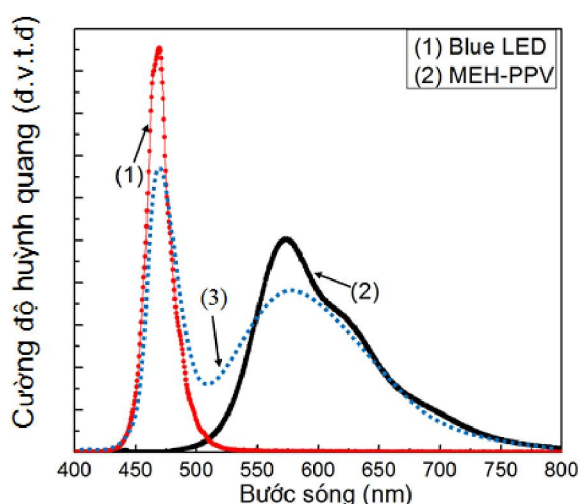
Hình 4. 10. Phổ truyền qua của PMMA.

Kết quả cho thấy keo PMMA phát quang rất yếu dưới bước sóng kích thích 442 nm. Việc PMMA phát quang yếu đồng nghĩa với việc hấp thụ kém bức xạ kích

thích 442 nm. Điều đó có thể nhìn thấy rõ hơn trên Hình 4. 10, PMMA có độ truyền qua trên 90% trong vùng khả kiến. Việc PMMA hấp thụ yếu bức xạ kích thích là một lợi thế về mặt quang học cho tổ hợp phát quang thứ cấp. Tại bước sóng kích thích 442 nm tỷ lệ cường độ phát quang của bột YAG:Ce và keo là khoảng 30 lần. Như vậy việc có mặt của keo trong suốt có thể làm giảm đi cường độ phát quang của YAG:Ce khoảng 3%. Như vậy thành phần keo PMMA có tác dụng chủ yếu là liên kết các bột và gắn bột với chip LED xanh dương chứ không làm ảnh hưởng đến tính chất quang của bột phát quang YAG:Ce.

4.2.2. Lớp phủ chứa polymer dẫn MEH-PPV

Từ kết quả khảo sát phổ hấp thụ và quang huỳnh quang của polymer dẫn MEH-PPV (xem Hình 3. 1 trong Chương 3) cho thấy MEH-PPV có dải hấp thụ trong vùng từ 400 đến 550 nm và có đỉnh phổ hấp thụ cao nhất là khoảng 480 nm. Phổ phát quang có 2 đỉnh tại 590 nm (vùng ánh sáng vàng) là vùng phát xạ cực đại và 620 nm (vùng ánh sáng đỏ). Như vậy việc sử dụng MEH-PPV phủ lên chip LED xanh dương là thích hợp về phương diện hấp thụ quang. Với phổ phát xạ của LED xanh dương là khoảng 460 nm sẽ là nguồn ánh sáng sơ cấp rất phù hợp để kích thích polymer MEH-PPV phát ra ánh sáng thứ cấp có đỉnh phát quang chủ yếu màu vàng, cộng thêm đỉnh phụ là màu đỏ. Việc kết hợp giữa ánh sáng xanh dương và màu vàng sẽ cho mắt ta cảm giác trắng. Hơn nữa cộng thêm đỉnh phụ màu đỏ của MEH-PPV, WLED chế tạo bằng việc phủ polymer MEH-PPV lên chip LED xanh dương hứa hẹn cho WLED với Hệ số hoàn màu cao. Hình 4. 11 là kết quả phổ phát quang của LED xanh dương và polymer MEH-PPV.

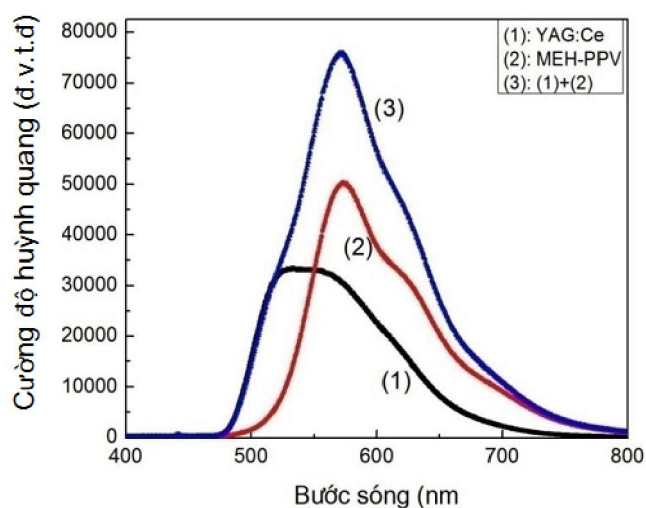


Hình 4. 11. Phổ phát quang LED xanh dương (1), polymer MEH-PPV (2), phổ tổng cộng LED xanh dương và MEH-PPV (3).

Đường cong 1 là phổ phát xạ của chip LED xanh dương được cấp nguồn 3,5 V và dòng 200 mA được đo bằng hệ quang phổ phân giải cao Microspec-235b. Đường cong 2 là phổ quang phát quang của MEH-PPV kích thích bởi bước sóng 442 nm. Từ kết quả cho thấy việc kết hợp giữa LED xanh dương và polymer MEH-PPV có khả năng tạo ra vùng phổ trải rộng từ 400 nm đến 750 nm (đồ thị 3). Một nguồn sáng với vùng phổ như vậy là một nguồn sáng khá tốt để sử dụng trong chiếu sáng.

4.2.3. Lớp phủ YAG:Ce TM và MEH-PPV

Với khả năng phát quang mạnh của MEH-PPV tại hai đỉnh 590 nm và 620 nm cùng với đỉnh phát quang của YAG:Ce khoảng 545 nm, việc kết hợp giữa bột phát quang vô cơ YAG:Ce và hữu cơ MEH-PPV có thể tạo ra được một tổ hợp phát quang mới phát ra vùng phổ thứ cấp có dải phổ rộng trong vùng khả kiến khi được kích thích bởi chip LED xanh dương. Hình 4. 12 là phổ quang phát quang của tổ hợp YAG:Ce và MEH-PPV.

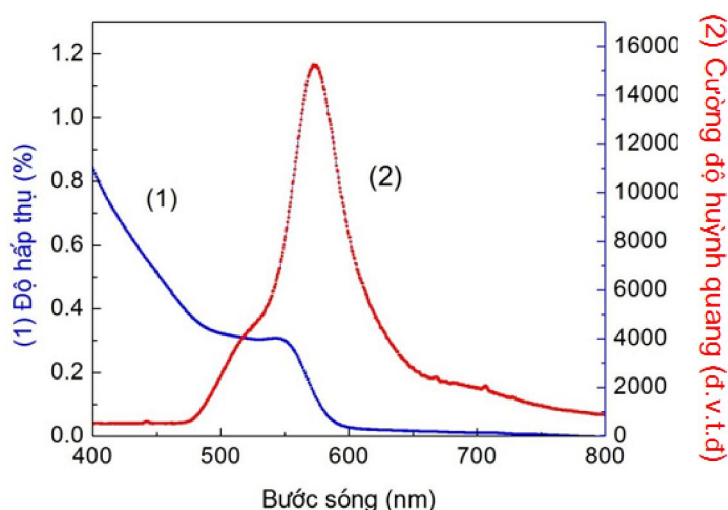


Hình 4. 12. Phổ phát quang của YAG:Ce: 510-610 nm (độ rộng khoảng 100 nm) (1), MEH-PPV: 540-640 nm (độ rộng khoảng 100 nm) (2) và tổ hợp YAG:Ce+MEH-PPV (độ rộng khoảng 150 nm) (3) được kích thích bởi bước sóng 442 nm.

Việc kết hợp giữa bột YAG:Ce và polymer MEH-PPV khiến dải phổ phát quang được mở rộng hơn. YAG:Ce có phổ quang phát quang được trải rộng từ khoảng 500 đến 650 nm và đỉnh phổ là 545 nm. Tuy nhiên khi có thêm Polymer MEH-PPV trộn lẫn thì phổ phát quang được mở rộng hơn trong khoảng từ 500 đến 750 nm và đỉnh phát quang là khoảng 580 nm. Việc mở rộng phổ như vậy sẽ có lợi thế hơn các loại WLED thương mại trên thị trường là loại chỉ có YAG:Ce phủ trên chip LED xanh dương.

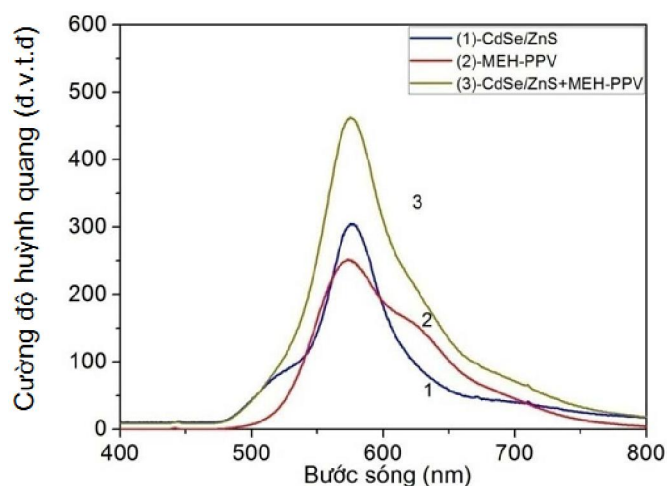
4.2.4. Lớp phủ chứa chấm lượng tử (QDs CdSe/ZnS)

Chấm lượng tử CdSe/ZnS có cường độ phát quang khá mạnh khi được kích thích bằng laser 442 nm. Hình 4. 13 là phổ hấp thụ và quang phát quang của dung dịch Qds CdSe/ZnS. Kết quả được khảo sát bằng hệ đo phổ phân giải cao và hệ đo phổ hấp thụ UV/VIS/NIR Jasco V570.



Hình 4. 13. Phổ hấp thụ (1) và phổ huỳnh quang (2) của dung dịch QDs CdSe/ZnS.

Từ kết quả phổ hấp thụ và phát quang ta thấy chấm lượng tử CdSe/ZnS có đỉnh phổ hấp thụ tại bước sóng 550 nm và có bờ hấp thụ kéo dài từ 550 đến vùng tử ngoại. Khi được kích thích bởi bước sóng 442 nm chấm lượng tử có đỉnh phổ phát quang tại 570 nm và có phổ trải rộng từ 490 - 650 nm. Chấm lượng tử sử dụng trong luận án là loại CdSe có vỏ bọc là ZnS (9 lớp ZnS) được chế tạo bởi nhóm nghiên cứu Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Với các chấm lượng tử CdSe không có lớp vỏ bọc, sẽ có đỉnh phổ phát quang là 510 nm. Trong trường hợp CdSe được bọc vỏ thì không những cường độ phát quang sẽ tăng mạnh mà đỉnh phổ phát quang cũng dịch về phía sóng dài. Kết quả cho thấy, khi được kích thích bởi bức xạ 442 nm, ngoài đỉnh phát quang 570 nm là do hiệu ứng vỏ bọc, còn xuất hiện đỉnh 510 nm là do đỉnh phổ của các chấm lượng tử CdSe chưa được bọc vỏ [46, 78]. Sự xuất hiện đỉnh phổ 510 nm và đỉnh phổ 570 nm có ý nghĩa rất lớn đến việc chế tạo tổ hợp phát quang có vùng phổ trải rộng trong vùng khả kiến. Từ phổ hấp thụ của chấm lượng tử CdSe/ZnS cho thấy chấm lượng tử này cũng rất thích hợp cho việc sử dụng LED xanh dương bước sóng 460 nm làm nguồn kích thích quang. Hình 4. 14 là kết quả phổ quang phát quang của tổ hợp CdSe/ZnS + MEH-PPV.



Hình 4. 14. Phổ quang phát quang của dung dịch CdSe/ZnS (1), MEH-PPV (2) và tổ hợp CdSe/ZnS + MEH-PPV (3)

Từ kết quả cho thấy việc kết hợp giữa CdSe/ZnS + MEH-PPV sẽ giúp mở rộng dải phổ phát quang. Khi kích thích tại bước sóng 442 nm, phổ phát quang của tổ hợp QDs CdSe/ZnS và MEH-PPV trải rộng từ 490 đến 720 nm.

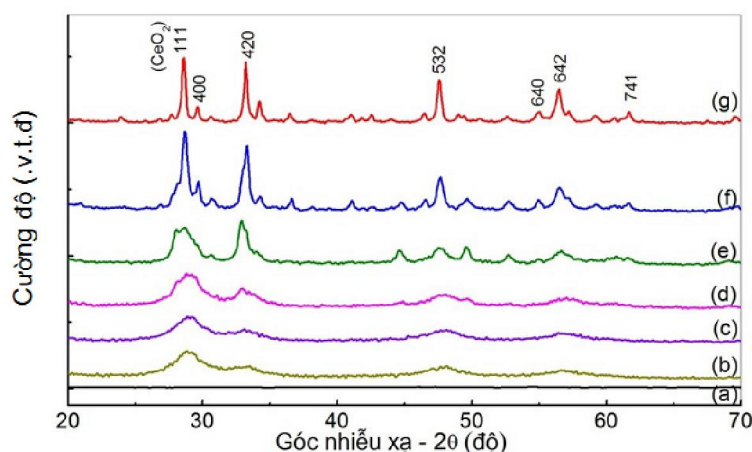
Như kết quả trong phần 4. 1. 2, Hình 4. 12 tổ hợp giữa YAG:Ce và Polymer MEH-PPV trộn lẫn thì phổ phát quang được mở rộng hơn trong khoảng từ 500 đến 750 nm và đỉnh phát quang là khoảng 580 nm. Như vậy từ kết quả quang phát quang của các mẫu (Hình 4. 14), ta thấy rằng tổ hợp CdSe/ZnS và MEH-PPV có đặc tính phát quang giống như tổ hợp YAG:Ce và Polymer MEH-PPV và có thể ứng dụng được trong việc chế tạo WLED. Nếu sử dụng tổ hợp CdSe/ZnS và MEH-PPV phủ lên LED xanh dương có thể chế tạo được WLED với vùng phổ rộng hơn so với WLED vô cơ thương mại trên thị trường.

4.2.5. Vật liệu phát quang YAG:Ce tổng hợp (YAG:Ce CT)

4.2.5.1. Cấu trúc tinh thể hình thái học

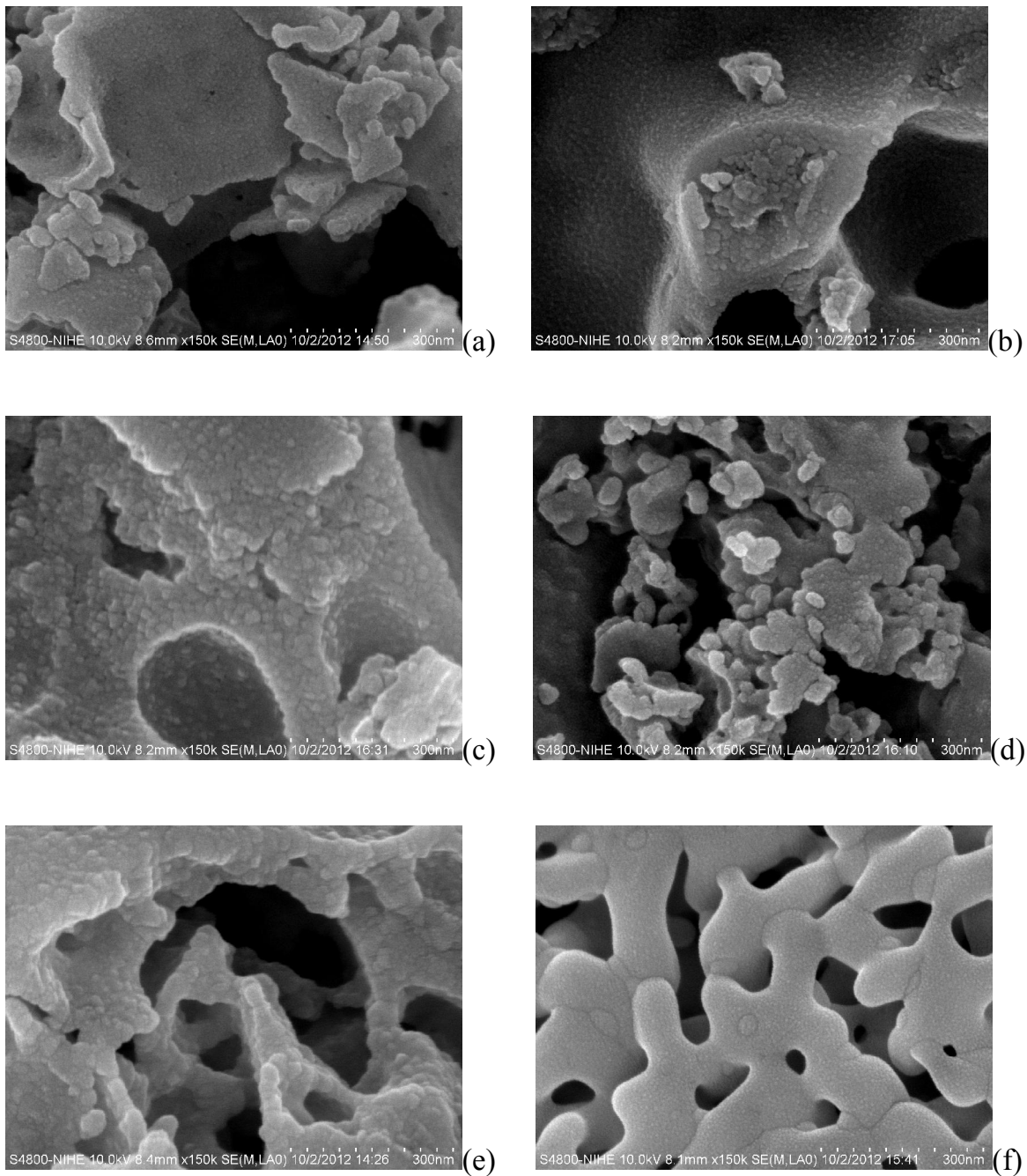
Bột phát quang YAG:Ce sau khi tổng hợp bằng phương pháp sol-gel nhiệt độ thấp (YAG:Ce CT) được khảo sát các đặc trưng cấu trúc, kích thước cũng như các đặc tính quang. Hình 4. 15 là kết quả nhiễu xạ tia X của bột YAG:Ce CT với nồng độ Ce là 2%, ủ tại các nhiệt độ khác nhau trong không khí.

Từ kết quả cho thấy tinh thể YAG:Ce CT có quá trình tinh thể hóa mạnh, phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ ủ. Tại nhiệt độ ủ 240 °C chưa thấy xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ. Các đỉnh nhiễu xạ chỉ xuất hiện khi nhiệt độ ủ từ 700 °C. Từ kết quả cho thấy xuất hiện đỉnh (111) của Ce₂O do lượng Ce là còn dư. Độ kết tinh của YAG:Ce tăng mạnh ở nhiệt độ ủ > 1000 °C. Trong điều kiện thí nghiệm của luận án YAG:Ce được ủ tại nhiệt độ cao nhất là 1200 °C, kết quả đã xuất hiện các đỉnh của YAG như (420), (532), (642),... là những đỉnh mạnh của YAG:Ce TM [68]. Từ kết quả cho thấy khả năng tinh thể hóa của YAG:Ce có thể được cải thiện hơn khi được ủ trong nhiệt độ cao hơn 1200°C.



Hình 4. 15. Phổ nhiễu xạ tia X của YAG:Ce CT tại các nhiệt độ ủ khác nhau: a (240 °C); b (700 °C); c (800 °C); d (900 °C); e (1000 °C); f (1100 °C); g (1200 °C).

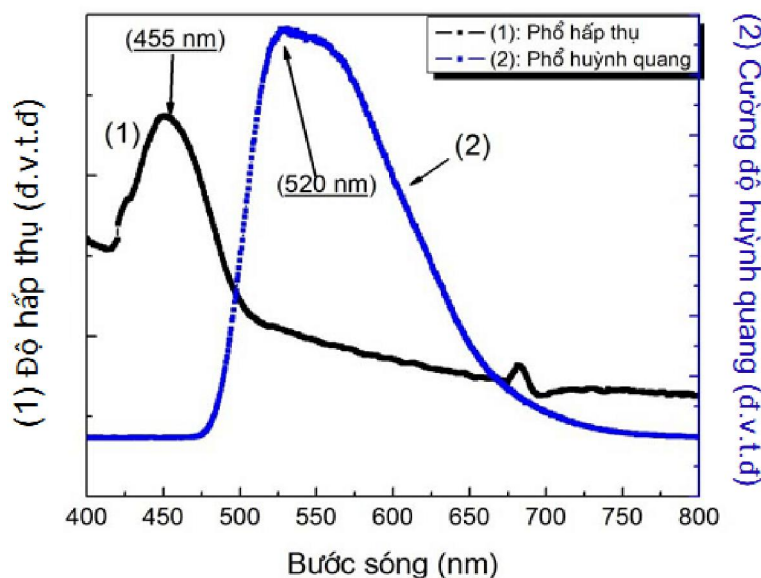
Hình 4. 16 là kết quả ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của bột YAG:Ce CT. Từ kết quả cho thấy YAG:Ce CT có kích thước từ 10 đến 600 nm phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ ủ. Kích thước của mẫu tăng dần theo nhiệt độ ủ. Tại nhiệt độ ủ cao nhất 1200 °C không nhìn thấy rõ ranh giới của các hạt. Trong trường hợp này kích thước hạt lớn nhất và trên 600 nm. Kích thước hạt YAG:Ce CT càng lớn khi nhiệt độ ủ càng cao.



Hình 4. 16. Ảnh SEM của bột YAG:Ce tại các nhiệt độ ủ khác nhau: a (700 °C); b (800 °C); c (900 °C); d (1000 °C); e (1100 °C); f (1200 °C).

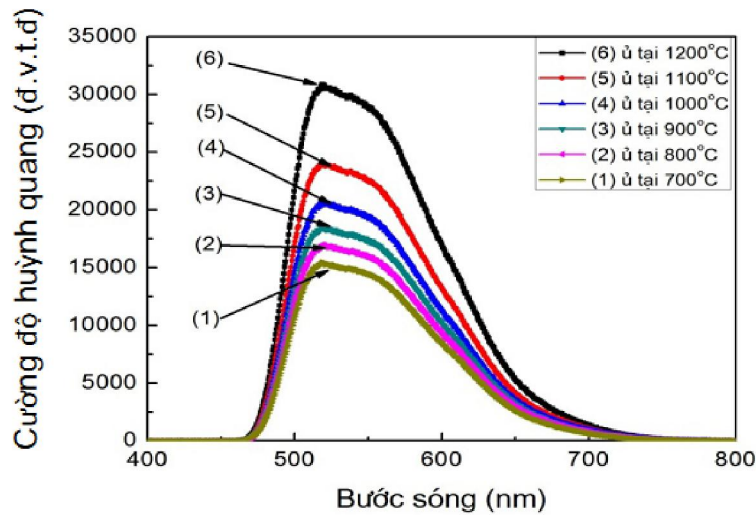
4.2.5.2. Tính chất quang phát quang của YAG:Ce CT

Bột YAG:Ce CT được khảo sát tính chất quang hấp thụ và huỳnh quang bằng hệ quang phổ UV/VIS/NIR Jasco V570 và hệ quang phổ phân giải cao Microspec-235b. Hình 4. 17 là kết quả phổ hấp thụ của YAG:Ce CT và phổ quang phát quang của YAG:Ce với bước sóng kích thích là 442 nm.



Hình 4. 17. Phổ hấp thụ (đường cong 1) và quang phát quang (đường cong 2) của YAG:Ce CT tại bước sóng kích thích 442 nm.

Từ phổ hấp thụ ta thấy YAG:Ce có đỉnh hấp thụ tại bước sóng 455 nm rất phù hợp với phổ hấp thụ của YAG TM (phụ lục 2). Đây là vùng ánh sáng xanh dương, cũng chính là vùng phổ phát xạ của chip LED xanh dương InGaN. Như vậy bột YAG:Ce CT có thể sử dụng để phủ lên chip LED xanh dương để tạo ánh sáng trắng. Việc đo phổ hấp thụ đối với mẫu bột là tương đối khó, đòi hỏi phải đo bằng hệ quả cầu tích phân. Đối với bột YAG:Ce TM chúng tôi đã sử dụng hệ UV/VIS/NIR Jasco V570 để khảo sát phổ hấp thụ nhưng không thu được kết quả. Đây có lẽ là do kích thước của hạt YAG:Ce là lớn (cỡ μm). Đối với bột YAG:Ce CT với kích thước nhỏ hơn rất nhiều (cỡ nm) nên có thể khảo sát được đặc trưng hấp thụ bằng hệ UV/VIS/NIR Jasco V570.

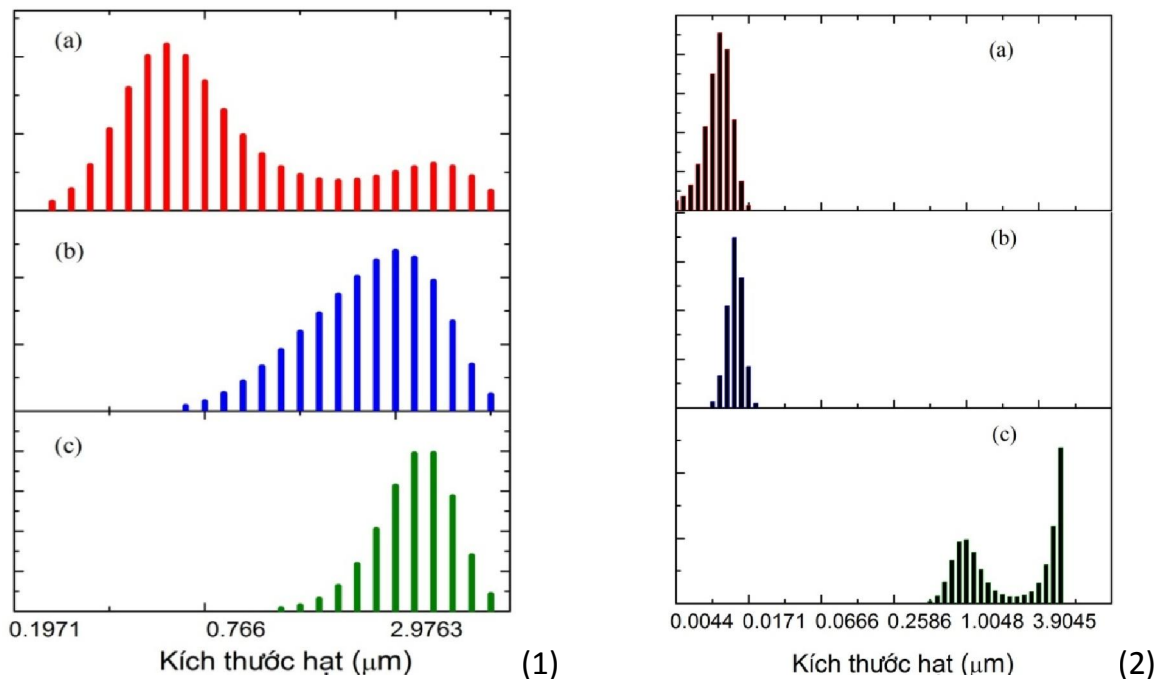


Hình 4. 18. Phổ quang phát quang của bột YAG:Ce CT tại các nhiệt độ ủ khác nhau, thời gian ủ 2h: (1) 700 °C; (2) 800 °C; (3) 900 °C; (4) 1000 °C; (5) 1100 °C; (6) 1200 °C.

Phổ phát quang là một trong những tham số quan trọng trong việc đánh giá ứng dụng cho chiếu sáng. Từ kết quả cho thấy phổ quang phát quang của YAG:Ce CT có đỉnh phổ phát quang là khoảng 520 nm phù hợp với dịch chuyển của mức $4f \rightarrow 5d$ của ion Ce^{3+} trong mạng tinh thể YAG khi bị kích thích bởi bước sóng 442 nm (Hình 4. 18). Kết quả cho thấy cường độ phát quang phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ ủ, nhiệt độ ủ càng cao cho cường độ phát quang càng cao. Từ phổ phát quang cho thấy bước sóng đỉnh phát quang của YAG:Ce không phụ thuộc vào nhiệt độ ủ. Kết quả này cũng trùng hợp với các kết quả của các tác giả khác trên thế giới [9, 86, 90, 93, 95].

4.2.5.3. Phân bố kích thước hạt YAG:Ce CT khảo sát bằng hệ LB-550.

Bột YAG:Ce còn được khảo sát kích thước hạt bằng hệ LB-550. Thông thường để đo kích thước hạt bằng hệ LB-550, bột YAG:Ce được hòa tan trong dung dịch nước khử ion (phương pháp truyền thống). Hình 4. 19 (1) là kết quả phân bố kích thước hạt của dung dịch YAG:Ce bởi hệ LB-550.



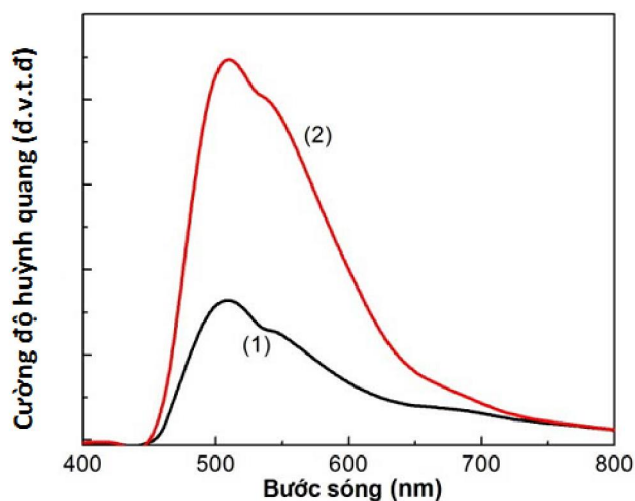
Hình 4. 19. Phân bố kích thước hạt YAG:Ce CT ủ tại nhiệt độ 700 °C (a), 1000 °C (b) and 1200 °C (c): (1) đo theo phương pháp truyền thống, (2) sử dụng phương pháp BNN.

Kết quả khảo sát bằng hệ LB-550 cho thấy YAG:Ce TH có kích thước phân bố từ 200 nm ÷ 6000 nm và kích thước hạt lớn dần theo nhiệt độ ủ. Tuy nhiên, kết quả cho thấy kích thước hạt lớn hơn so với kết quả khảo sát bằng SEM. Đây cũng là do hiệu ứng kết đám của các hạt có kích thước nhỏ (nano mét). Như vậy, bằng phương pháp chuẩn bị mẫu truyền thống, việc sử dụng hệ LB-550 cho kết quả kích thước hạt khác xa so với kết quả FE-SEM. Hình 4. 19 là kết quả khảo sát sự phân bố kích thước hạt của mẫu YAG:Ce CT bằng hệ LB-550 với sự trợ giúp của kỹ thuật chuẩn bị mẫu- Phương pháp tạo bụi nano (BNN) đã trình bày trong chương 2.

Từ kết quả cho thấy kích thước hạt quan sát được nhỏ hơn nhiều so với kết quả khi chưa sử dụng phương pháp BNN. Trong mẫu ủ tại nhiệt độ 700 °C (a) kích thước hạt phân bố từ 4 ÷ 17 nm, mẫu ủ tại 1000 °C kích thước hạt phân bố từ 8.7 ÷ 20 nm. Với mẫu ủ tại nhiệt độ 1200 °C không nhìn thấy các hạt có kích thước nano. Kích thước hạt trong trường hợp này cỡ micro mét.

4.2.5.4. Tính chất quang phổ của dung dịch bụi nano YAG:Ce TH

Dung dịch YAG:Ce chuẩn bị bằng phương pháp BNN được khảo sát tính chất quang sau khi đo kích thước hạt. Hình 4. 20 là phổ quang phát quang của dung dịch YAG:Ce CT.



Hình 4. 20. Phổ quang phát quang của dung dịch YAG:Ce với nồng độ mẫu khác nhau, đường cong 2 ứng với nồng độ gấp 2 lần nồng độ của đường cong 1.

Kết quả trên Hình 4. 20 cho thấy dung dịch được tạo bằng phương pháp BNN có phổ quang phát quang trùng với phổ phát quang của bột YAG:Ce ban đầu. Việc dung dịch YAG:Ce chuẩn bị bằng phương pháp BNN có phổ phát quang như trên cho thấy các hạt trong dung dịch với sự phân bố kích thước đo được bằng phương pháp LB-550 chính là các hạt YAG:Ce CT. Như vậy, có thể thấy phương pháp BNN đã tách và thu được các hạt nano từ bột YAG:Ce CT. Bằng phương pháp BN bột YAG:Ce được khảo sát kích thước một cách khá chính xác và gần với kết quả khảo sát bằng SEM. Từ kết quả trên cũng cho thấy phương pháp BNN rất có ích và cần thiết khi sử dụng hệ LB-550 để khảo sát phân bố kích thước hạt.

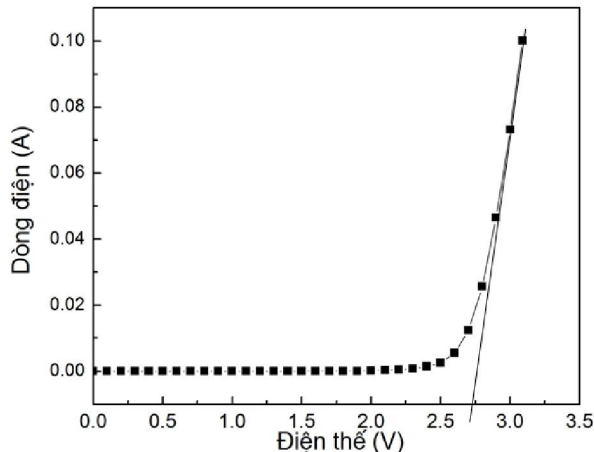
4.3. Đặc trưng, tính chất của LED trắng (WLED)

WLED chế tạo được khảo sát đặc trưng I-V và độ ổn định theo thời gian bằng hệ Everfine YT1000 và LCS-100. Hiệu suất lượng tử của các tổ hợp cũng được tính từ kết quả Điện quang của WLED. Trong quá trình khảo sát thông số của WLED chế tạo, WLED thương mại cũng đồng thời được khảo sát để làm kết quả so sánh. Trong luận án 2 WLED thương mại loại 1 W và 1 WLED thương mại của hãng Philip với công suất 12 W đã được khảo sát.

4.3.1. Đặc trưng WLED thương mại

4.3.1.1. Đặc trưng I-V

Tương tự như OLED, các LED vô được đặt cấp điện áp thuận 3,5 V, dòng điện là 200 mA bởi nguồn nuôi Keithley 2602A. Hình 4. 21 là mô tả đường đặc trưng I-V của WLED thương mại. Đây là WLED thương mại loại Luxeon 1W - Đài Loan. Từ kết quả cho thấy WLED thương mại có thể mở khoảng 2,4 V.

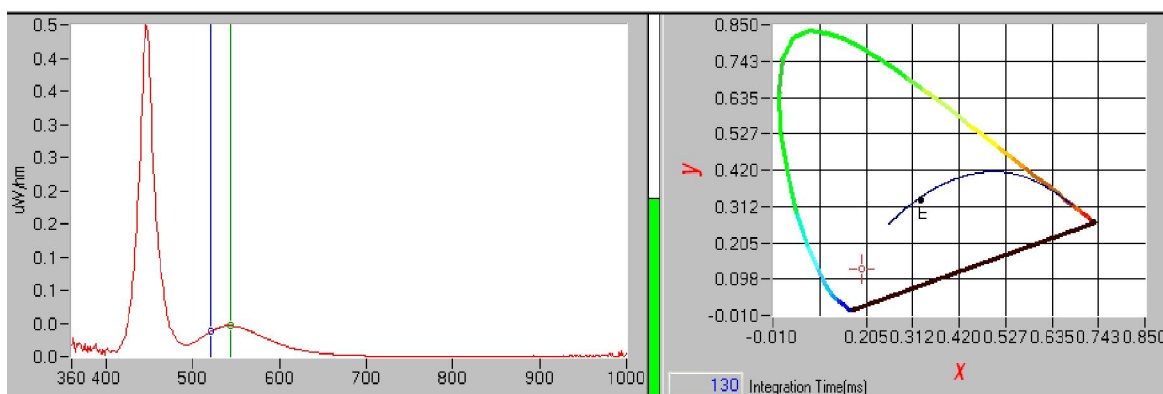


Hình 4. 21. Đặc trưng I-V của WLED thương mại.

4.3.1.2. Đặc trưng điện huỳnh quang

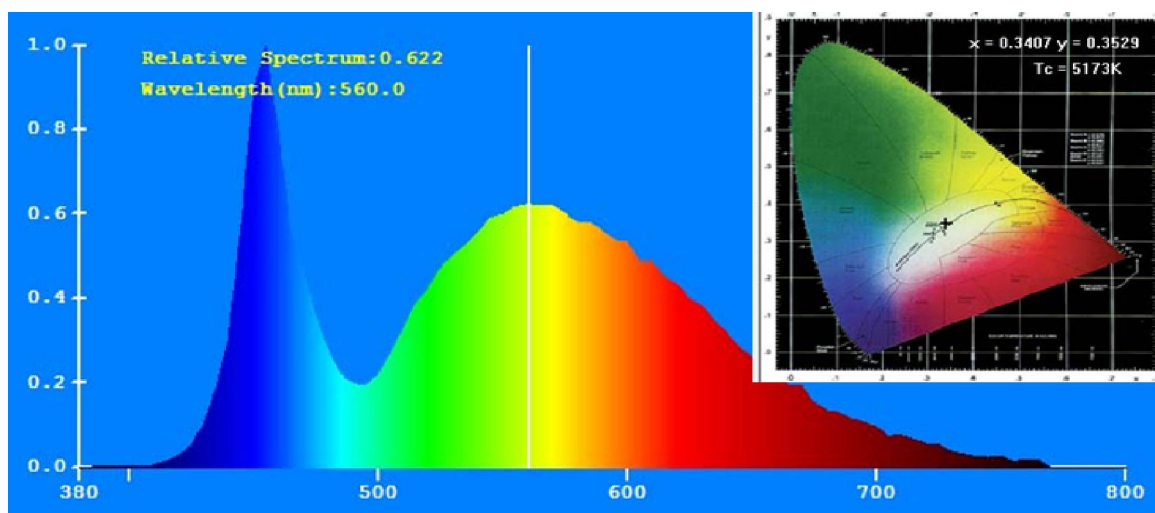
Hình 4. 22 là phổ điện quang và tọa độ màu của WLED thương mại loại 1 W được khảo sát bằng hệ LCS-100. Với điện áp đặt vào 3,5 V, dòng 200 mA, quang thông đo được là 14 lm. Đây là loại WLED thương mại với chất lượng thấp, có tọa độ màu là $(x=0,196; y=0,128)$. Với tọa độ màu như vậy LED thương mại này cho

màu phổ trội về vùng xanh dương. Hơn nữa, kết quả như trên cho thấy phổ của LED còn thiếu nhiều vùng xanh lá cây và vùng màu đỏ. Đây chính là lý do mà hệ LCS-100 không đo được nhiệt độ màu của LED thương mại này (trong trường hợp này nhiệt độ màu sẽ lớn hơn 10000 K). Không đo được nhiệt độ màu nên không có kết quả Hệ số hoàn màu.



Hình 4. 22. Phân bố phổ năng lượng của WLED thương mại và hệ tọa độ màu.

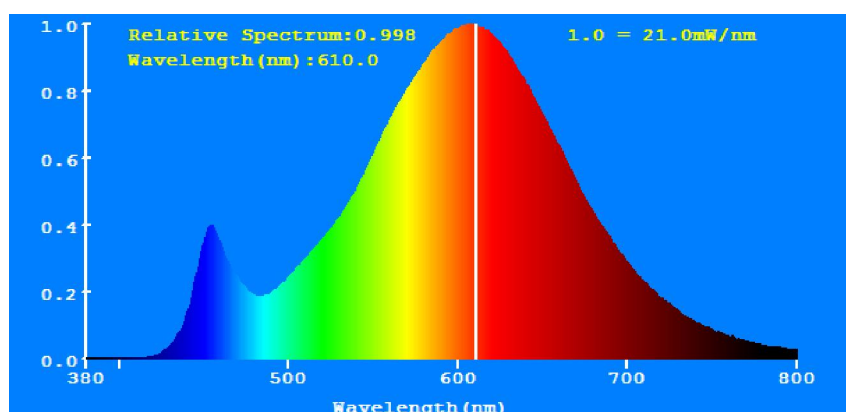
Hình 4. 23 là kết quả phổ điện quang và tọa độ màu của WLED thương mại loại 1 W khác được khảo sát bằng hệ Everfine YT1000.



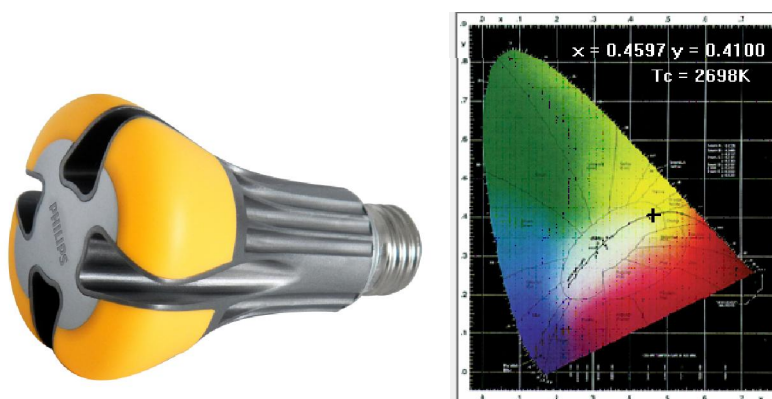
Hình 4. 23. Phân bố phổ năng lượng và tọa độ màu của WLED thương mại khảo sát bằng hệ Everfine YT1000.

Với loại WLED khảo sát bằng hệ Everfine YT1000, cho kết quả quang thông là 22 lm, nhiệt độ màu là 5173°K và Hệ số hoàn màu 79.8.

Đèn WLED của Philip là loại đèn sử dụng chip LED xanh dương kích thích lớp phosphor phát quang màu vàng (chính là lớp vỏ của đèn). Hình 4. 24, Hình 4. 25 là kết quả phổ điện quang và tọa độ màu của đèn WLED thương mại của hãng Philip với công suất 12 W được khảo sát bằng hệ Everfine YT1000. Kết quả cho thấy đèn LED philip có Hệ số hoàn màu là 80,8 và cho ánh sáng màu vàng với tọa độ màu ($x=0,4597$; $y=0,4100$).



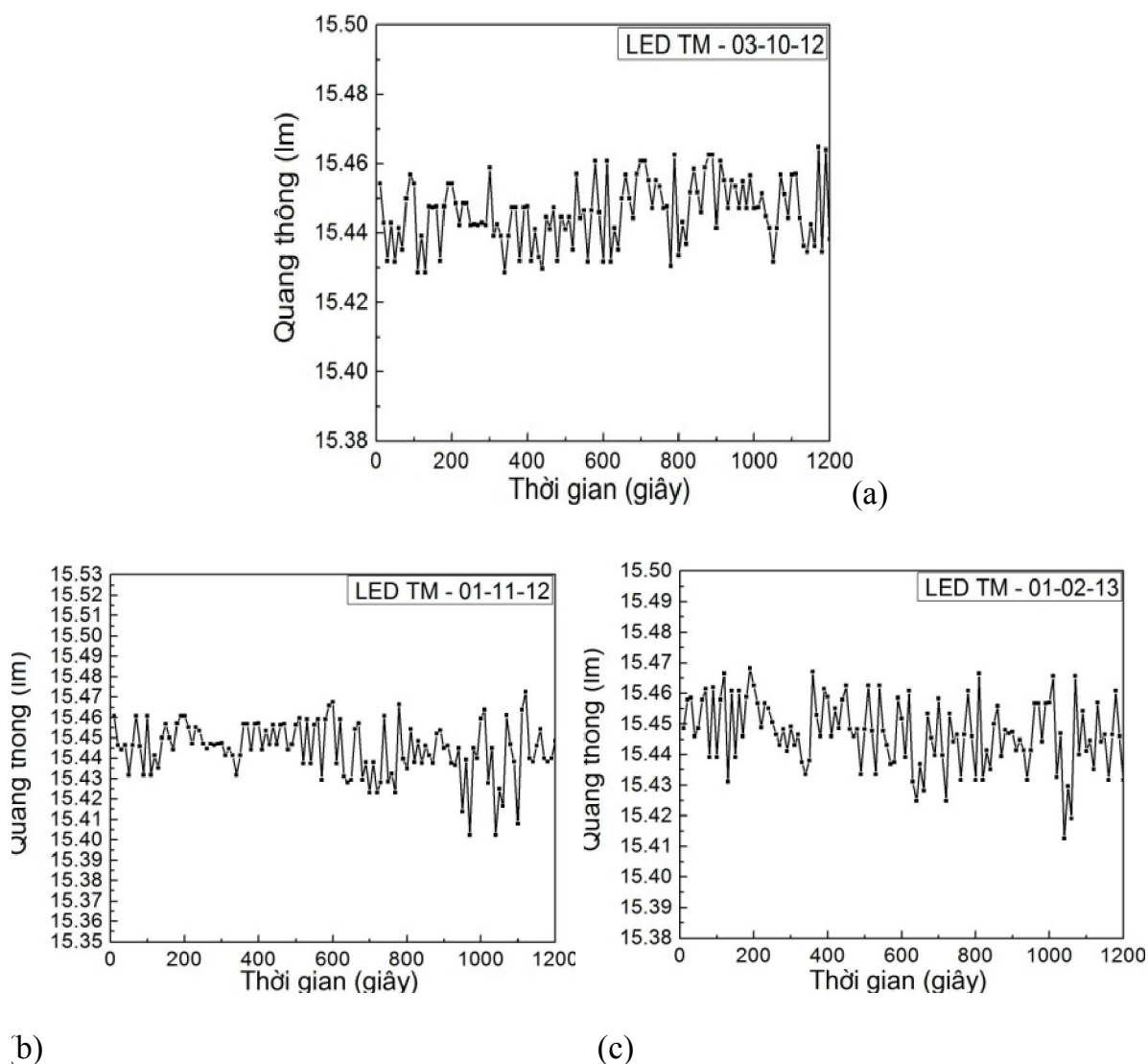
Hình 4. 24. Phân bố phổ năng lượng của đèn WLED thương mại 12 W.



Hình 4. 25. Hình ảnh và tọa độ màu của đèn WLED thương mại 12 W.

4.3.1.3. Độ ổn định theo thời gian

Độ ổn định của WLED được khảo sát bằng hệ LCS-100. LED thương mại được cấp điện áp 3,5 V và dòng điện là 200 mA. Với các LED vô cơ, thời gian thấp sáng là liên tục khoảng 3- 4 h/ngày. Hình 4. 26 là độ ổn định theo thời gian của quang thông LED TM được khảo sát lần 1, lần 2, lần 3, lần lượt theo các ngày 03/10/2012, 01/11/2012, 01/02/2013.



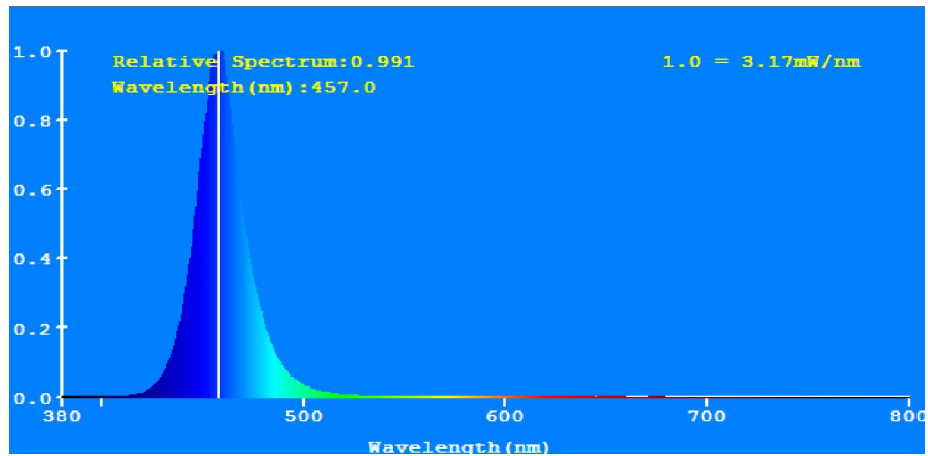
Hình 4. 26. Độ ổn định theo thời gian của quang thông LED TM: khảo sát lần 1 (a), lần 2 (b), lần 3 (c).

Từ kết quả quang thông theo thời gian cho thấy WLED có độ ổn định cao, với độ thăng giáng từ $0,2 \div 0,4\%$.

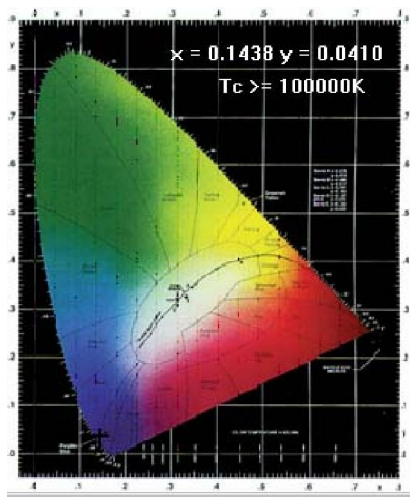
4.3.2. Đặc trưng WLED có cấu trúc 1 (TH1) (YAG:Ce TM/Chíp LED xanh dương)

WLED với cấu trúc YAG:Ce TM/Chíp LED xanh dương được chế tạo bằng việc phủ tổ hợp 1 (TH1) lên chíp LED xanh dương với độ dày lớp phủ khác nhau. LED xanh dương được sử dụng trong luận án là loại Luxeon 1W - Đài Loan với

công suất 1 W, bước sóng đỉnh từ 450 đến 470 nm. Hình 4. 27 là phổ điện quang của LED xanh dương.



Hình 4. 27. Phân bố phổ năng lượng của LED xanh dương.



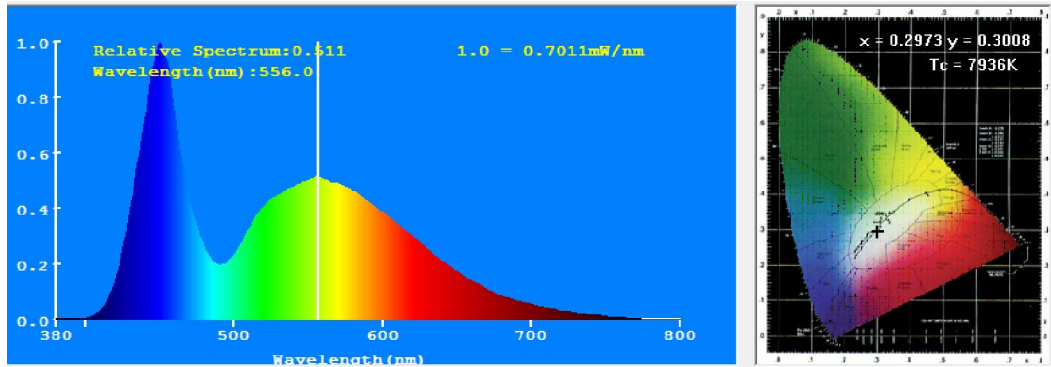
(a)



(b)

Hình 4. 28. Hệ tọa độ màu (a) và ảnh chụp LED xanh dương 1W(b).

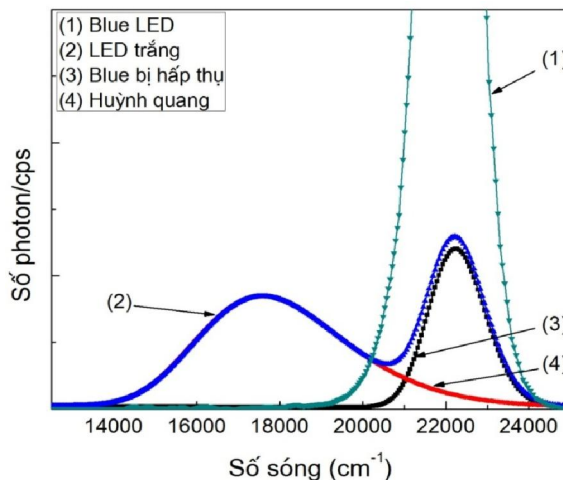
TH1 được phủ trực tiếp lên chip LED xanh dương, nên với mỗi WLED chế tạo cần phủ trên 1 chip LED xanh dương riêng. Các chip LED xanh dương khác nhau có bước sóng đỉnh khác nhau vài nm và có công suất cũng khác nhau từ 3-6 lm. Hình 4. 29 là kết quả khảo sát phổ điện quang của WLED chế tạo bằng cách phủ TH1 lên chip LED xanh dương có đỉnh là 456 nm với độ dày lớp phủ khoảng 1,1 mm.



Hình 4. 29. Phân bố phổ công suất của WLED với TH1.

WLED với TH1 có nhiệt độ màu là 7936 °K, CRI là 79,4 và có tọa độ màu nằm trong vùng ánh sáng trắng. Quang thông của LED đo được là 21 lm.

Từ phổ công suất của LED, ta tính được hiệu suất lượng tử của TH1 là 28,73%. Hình 4. 30 là kết quả phân tách phổ của WLED để tính hiệu suất lượng tử (phương pháp tính hiệu suất lượng tử được trình bày trong chương 2).



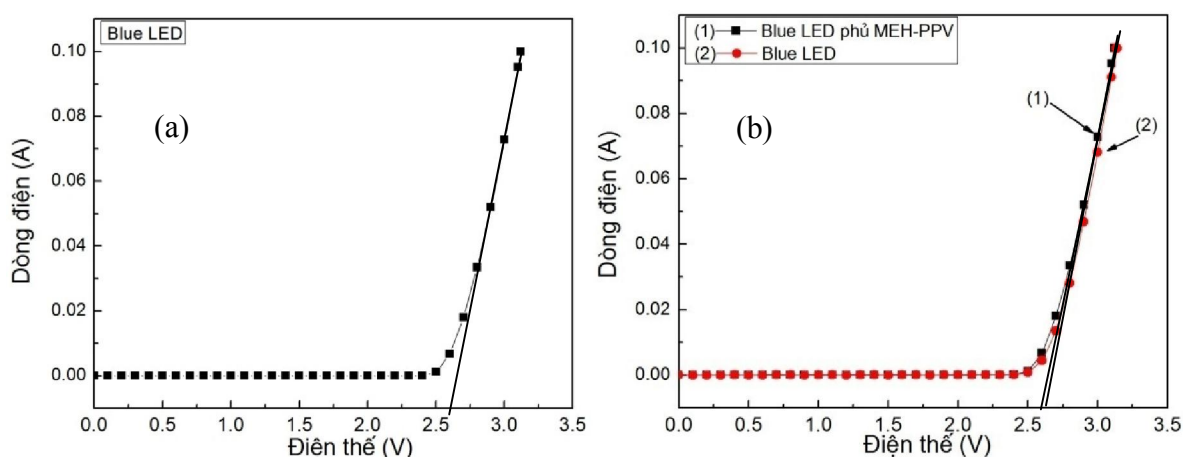
Hình 4. 30. Phổ số photon của WLED: TH1/LED blue

4.3.3. Đặc trưng WLED có cấu trúc 2 (MEH-PPV/Chíp LED xanh dương)

WLED với cấu trúc 1 được chế tạo bằng việc phủ trực tiếp TH2 lên chíp LED xanh dương với các độ dày khác nhau. Do độ nhớt của TH2 nhỏ nên rất khó để tạo được lớp phủ có độ dày đủ lớn. Dưới đây là kết quả về điện và quang của 2 WLED với độ dày lớp phủ khoảng 30, 80 μm .

4.3.3.1. Đặc trưng I-V

Việc chế tạo WLED bằng phương pháp phủ trực tiếp tổ hợp phát quang lên trên chip LED xanh dương có thể làm ảnh hưởng đến đặc trưng điện của LED xanh dương. Đặc biệt với lớp phủ là TH2: YAG:Ce TM+MEH-PPV. MEH-PPV là loại polyme dẫn nên rất có thể có ảnh hưởng đến đặc trưng điện của chip LED xanh dương. Để xem sự ảnh hưởng của MEH-PPV, tiến hành khảo sát đặc trưng I-V của WLED sau khi được chế tạo. Hình 4. 31 là kết quả đặc trưng I-V của LED xanh dương và WLED chế tạo với cấu trúc MEH-PPV/Chip LED xanh dương.

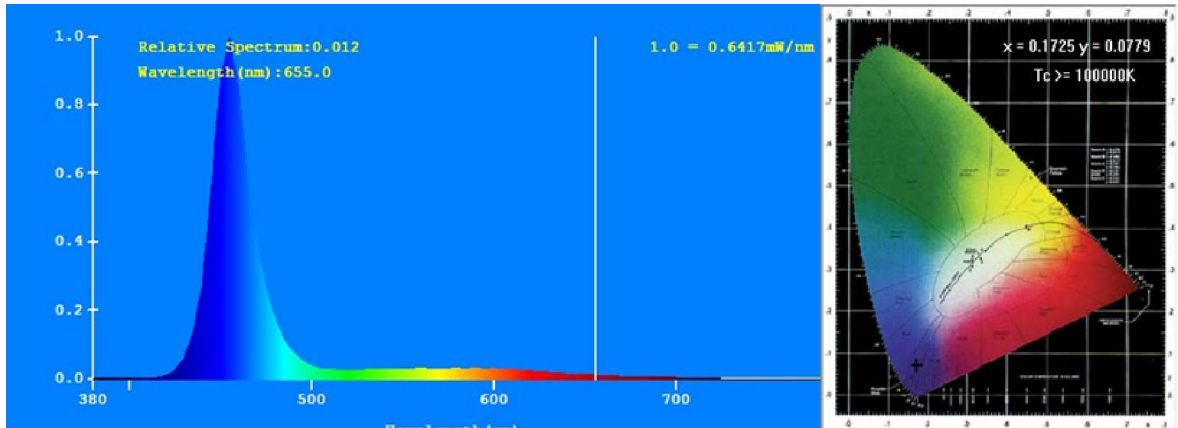


Hình 4. 31. Đặc trưng I-V của LED xanh dương: LED xanh dương (a), LED xanh dương phủ MEH-PPV (b1) và LED xanh dương (b2).

Kết quả cho thấy việc phủ tổ hợp MEH-PPV lên chip LED xanh dương, hầu như không ảnh hưởng đến tính chất điện của chip LED. Với chip LED chưa phủ có thể mở khoảng 2,75 V, chip LED sau khi phủ TH2, có thể mở khoảng 2,7 V. Việc thế mở của chip LED có giảm chút ít so với chip LED chưa phủ là do khi chip LED được phủ thì việc tỏa nhiệt sẽ khó khăn hơn. Lớp MEH-PPV sẽ cản trở việc tỏa nhiệt của chip, dẫn đến nhiệt độ ban đầu của chip LED tăng khiến thế mở sẽ nhỏ hơn chút ít.

4.3.3.2. Đặc trưng điện huỳnh quang

WLED sau khi được khảo sát đặc trưng I-V, tiếp tục được khảo sát các đặc trưng điện quang bằng hệ Everfine YT1000. Hình 4. 32 là phổ điện quang và tọa độ màu của WLED TH2-M1.



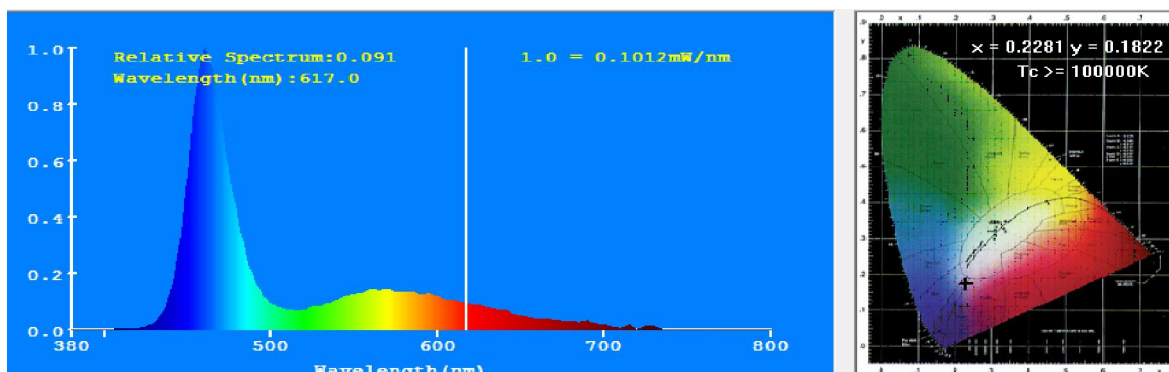
Hình 4. 32. Phân bố phổ năng lượng và tọa độ màu của chip LED xanh dương phủ TH2, độ dày 30 μm .

Từ kết quả ta thấy thành phần phổ của WLED TH2-M1 chủ yếu là phần màu xanh dương. Do độ dày TH2 nhỏ nên phần ánh sáng màu vàng của MEH-PPV chiếm tỷ lệ rất nhỏ, tọa độ màu của WLED chế tạo theo tổ hợp 2 nằm trong vùng ánh sáng xanh dương, cách xa vùng elip trên hệ tọa độ màu CIE 1931xy. Sở dĩ cường độ huỳnh quang của MEH-PPV nhỏ là vì với nồng độ dung dịch MEH-PPV như đã chế tạo thì độ nhớt của dung dịch nhỏ, nên rất khó để phủ màng MEH-PPV đủ dày lên chip LED. Trong trường hợp này WLED có quang thông và Hệ số hoàn màu rất nhỏ, gần như là LED xanh dương. Thông số cụ thể của WLED được liệt kê trong bản:

Bảng 4. 2. Thông số của WLED TH2-M1.

| Tọa độ màu (x; y) | Hệ số hoàn màu: Ra | Nhiệt độ màu | Quang thông (lm) |
|-------------------|--------------------|--------------|------------------|
| 0.1725; 0,0779 | 3,4 | > 100000 °K | 4,34 |

Hình 4. 33 là phổ điện quang và tọa độ màu của WLED TH2-M2 chế tạo bằng việc phủ TH2 lên chip LED xanh dương với độ dày 80 μm . Từ kết quả ta thấy thành phần màu đỏ của LED chế tạo với tỷ lệ MEH-PPV 5% đã được tăng lên, tuy nhiên với cường độ còn khá nhỏ. WLED trong trường hợp này có tọa độ màu $x=0.1931, y=0,0972$



Hình 4. 33. Phân bố phổ năng lượng và tọa độ màu của chip LED xanh dương phủ tổ hợp 2 với độ dày 80 μm .

Từ kết quả phổ điện quang cho thấy, với TH2-M2 thành phần màu đỏ đóng góp bởi MEH-PPV đã tăng lên. Việc thành phần phổ vùng đỏ tăng hơn cũng đã làm tăng Hệ số hoàn màu của LED từ 3,4 đến 15,8 và quang thông tăng lên không đáng kể từ 4,3354 đến 4,4362. Tuy nhiên độ tăng vẫn chưa đủ để có thể tạo được ánh sáng trắng và điểm màu (tọa độ $x=0.2281; y=0,1822$) của LED vẫn nằm ngoài vùng ánh sáng trắng (elip) trên hệ tọa độ màu CIE-1931xy. Ánh sáng được tạo ra từ LED này cho mắt ta cảm nhận là màu xanh dương là chủ đạo.

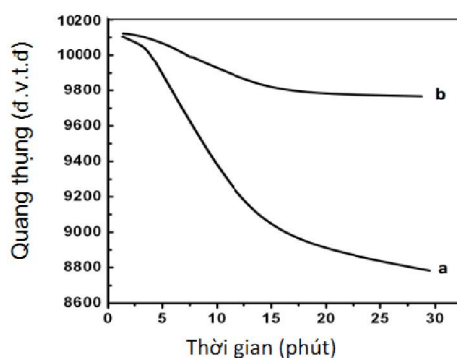
Hiệu suất lượng tử của tổ hợp phát quang là một trong những thông số rất quan trọng để đánh giá chất lượng huỳnh quang của tổ hợp phát quang thứ cấp. Từ phổ công suất của WLED TH2-M2, hiệu suất lượng tử của TH2 được tính toán. Trong trường hợp này LED xanh dương sử dụng có bước sóng là 460 nm. Hiệu suất của TH2 tính được là 11,63%.

MEH-PPV là chất có hiệu suất phát quang lớn. Hiệu suất lượng tử của MEH-PPV có thể đạt từ 60 ÷ 90% tùy thuộc vào loại dung môi [75, 76, 82, 85]. Tuy nhiên từ kết quả tính toán cho thấy hiệu suất lượng tử của TH2 là nhỏ. Nguyên nhân dẫn

đến hiệu suất lượng tử của TH2 nhỏ là vì độ dày lớp phủ còn quá nhỏ, chưa đạt đến độ dày bão hòa khả năng hấp thụ của MEH-PPV.

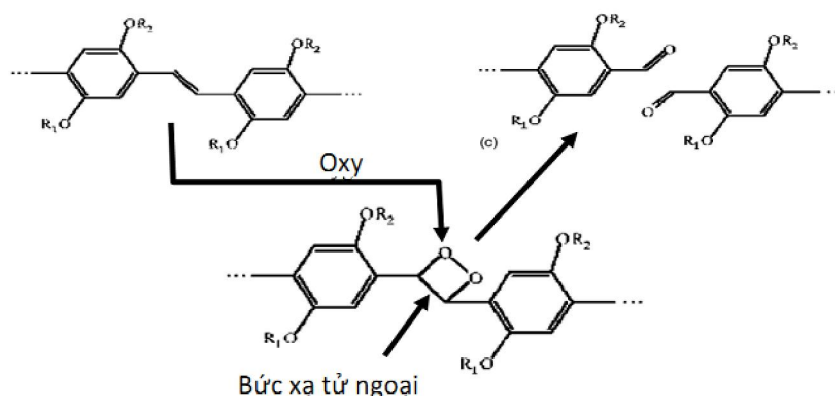
4.3.3.3. Độ ổn định theo thời gian

MEH-PPV là loại polymer không bền trong môi trường tử ngoại. Việc sử dụng MEH-PPV phủ lên chip LED xanh dương với phổ kích thích có bước sóng đỉnh là 457 nm rất có thể sẽ làm ảnh hưởng đến thời gian sống của MEH-PPV. Thực tế với 2 WLED chế tạo bằng việc phủ tổ hợp 2 lên chip LED xanh dương có độ ổn định rất kém. Thời gian sống của WLED trong trường hợp này rất thấp, nên việc khảo sát độ ổn định của WLED này đơn giản và có thể đánh giá bằng mắt người. Hai WLED này được cấp nguồn 3,5 V và dòng 200 mA liên tục. Sau thời gian khoảng khoảng 3h thì lớp polymer MEH-PPV đã bị tẩy trắng (chuyển thành màu trắng thay vì màu đỏ ban đầu). Để tìm nguyên nhân của sự tẩy trắng lớp TH2, màng MEH-PPV được khảo sát độ suy giảm cường độ quang phát quang theo thời gian trên hệ quang phổ phân giải cao. Tổ hợp 2 được phủ trên đế thủy tinh sau đó ủ 2h tại 120°C trong chân không và trong không khí. Kết quả khảo sát sự phân bố cường độ quang huỳnh quang theo thời gian của mẫu dưới tác dụng của ánh sáng kích thích 442 nm cho thấy polymer MEH-PPV rất dễ bị già hóa và bị tẩy trắng (Mẫu ban đầu có màu đỏ, sau quá trình kích thích, mẫu chuyển thành màu trắng). Sau khoảng 30 phút, cường độ huỳnh quang của mẫu ủ trong không khí giảm đi 12%, mẫu ủ trong chân không giảm đi khoảng 5%. Hình 4. 34 là kết quả khảo sát sự phụ thuộc của cường độ quang huỳnh quang theo thời gian của màng MEH-PPV.



Hình 4. 34. Sự suy giảm cường độ quang huỳnh quang theo thời gian: Mẫu ủ trong không khí (a), mẫu ủ trong chân không (b).

Có nhiều nguyên nhân ảnh hưởng đến độ ổn định của MEH-PPV như nhiệt độ, bức xạ tử ngoại. Trong điều kiện này màng polymer đã được ủ tới nhiệt độ 120 °C, trong khi đó nhiệt độ của chip LED trong lúc hoạt động cao nhất cũng chỉ đạt khoảng 80 °C. Như vậy ta có thể coi nhiệt độ không là nguyên nhân làm giảm độ ổn định của MEH-PPV. Theo một số tác giả như B.H. Cumpston and Jensen KF, Scurlock RD et al, [24, 30, 75, 76] cũng thừa nhận sự già hóa và tẩy trắng của polymer MEH-PPV là do sự có mặt của tác nhân Oxy trong không khí: Do polymer ban đầu có cấu trúc chủ yếu là các liên kết Alkyl (C-H). Khi ủ nhiệt trong không khí, với sự có mặt của Oxy các liên kết C-H bị thay thế bằng các liên kết Carbonyl (C=O). Dưới tác dụng của tia tử ngoại hay bức xạ Blue, các liên kết C=O rất dễ bị gãy đứt khiến polymer bị thay đổi cấu trúc và làm cho cường độ huỳnh quang giảm nhanh chóng. Quá trình bẻ gãy liên kết C-H bởi Oxygen có thể được mô tả trong Hình 4. 35.



Hình 4. 35. Quá trình ôxy hóa khiến MEH-PPV bị tẩy trắng.

Như vậy bước đầu có thể thấy nguyên nhân làm giảm huỳnh quang của MEH-PPV là do bức xạ xanh dương (laser He-Cd: 442 nm) và tác nhân oxy tồn tại trong linh kiện. Tuy nhiên một thực tế cho thấy, với các WLED chế tạo bằng việc phủ TH2 lên chip LED xanh dương, hiện tượng tẩy màu của lớp phủ vẫn xảy ra sau một thời gian chiếu sáng không liên tục khoảng 100 giờ, mặc dù các LED đó đã được chế tạo trong môi trường khí trơ. Có lẽ với liều lượng mạnh của tín hiệu kích thích, laser He-Cd (442 nm) thì MEH-PPV sẽ bị tẩy màu nhanh hơn là khi được

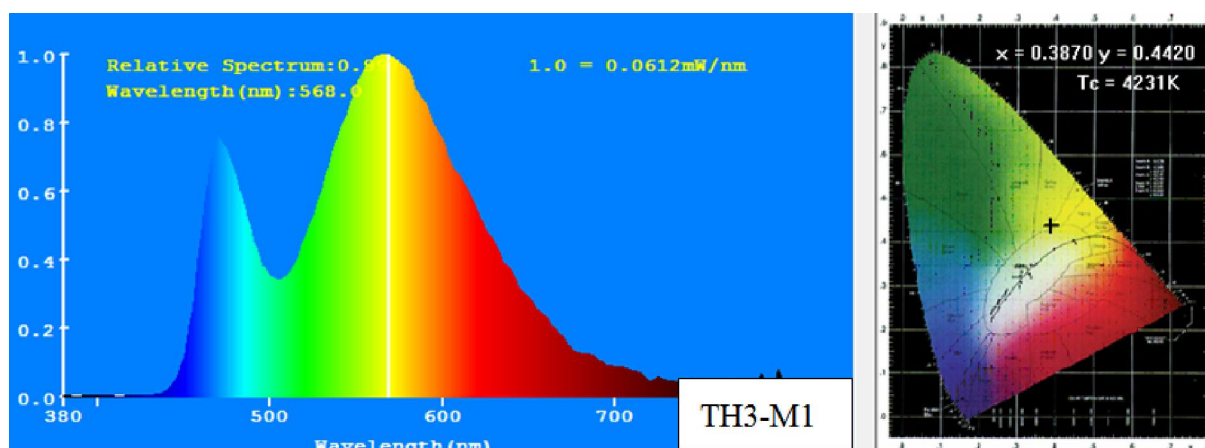
kích thích bởi tín hiệu xanh dương từ chip LED xanh dương. Như vậy để có thể giảm hiện tượng tẩy màu của MEH-PPV chúng ta cần giảm liều lượng xanh dương chiếu vào MEH-PPV.

4.3.4. WLED với cấu trúc 3: YAG:Ce TM+MEH-PPV/Chip LED xanh dương.

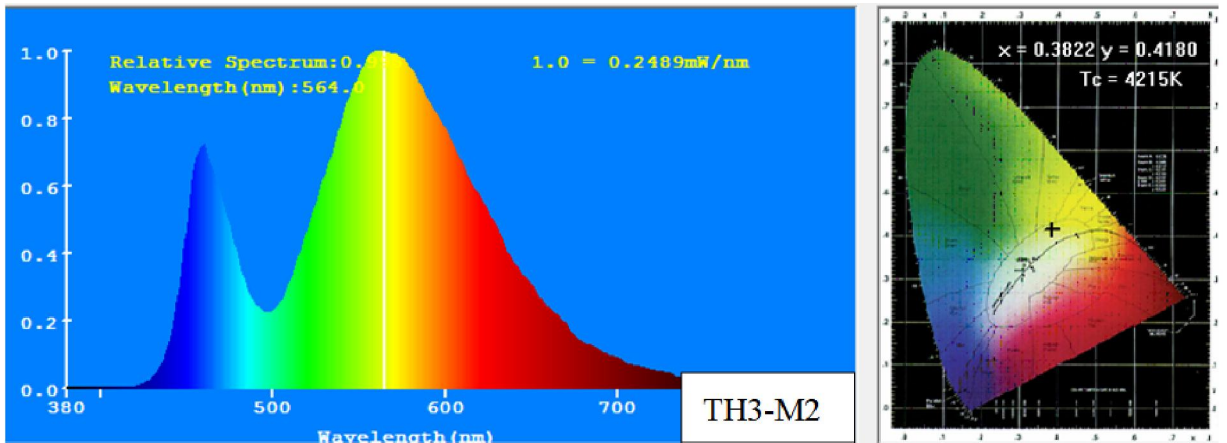
Như trong phần trên, Hình 4. 31 là kết quả đặc trưng I-V của LED xanh dương và WLED chế tạo với cấu trúc MEH-PPV/Chip LED xanh dương. Kết quả cho thấy việc có thêm thành phần polyme dẫn MEH-PPV phủ lên chip LED không làm ảnh hưởng đến đặc trưng I-V của LED. Trong tổ hợp cấu trúc 3 này, đặc trưng I-V của LED chế tạo được bỏ qua, luận án chỉ tập trung khảo sát các đặc trưng về điện quang, Độ ổn định theo thời gian...

4.3.4.1. Đặc trưng điện quang

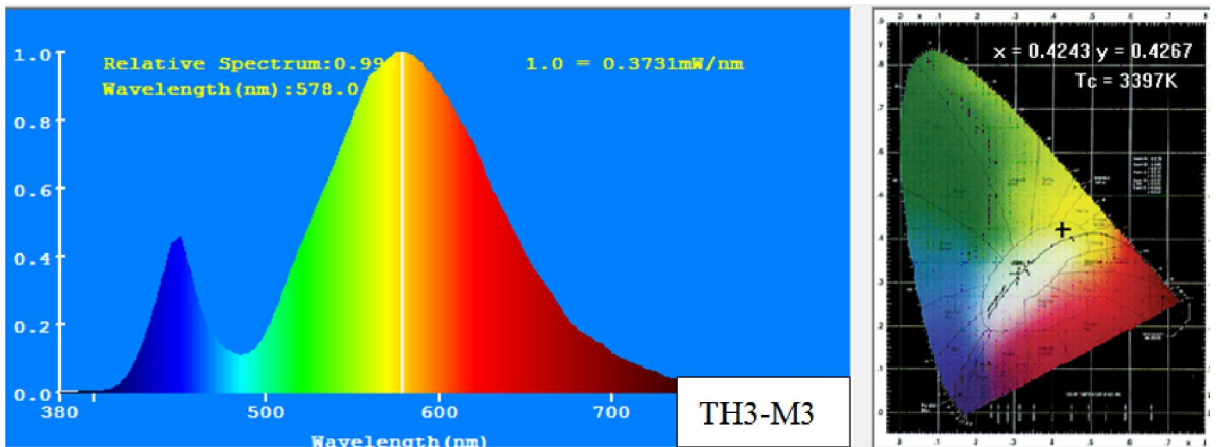
WLED với cấu trúc 3 chế tạo bằng việc phủ TH3 lên chip LED xanh dương. TH3 được phủ trên 6 chip LED xanh dương với các độ dày lớp TH3 khác nhau (Hình 4. 36-Hình 4. 41). Các mẫu được khảo sát phân bố phổ điện quang bằng hệ Everfine YT1000. Dưới đây là các kết quả thu được khi đo quang thông của LED chế tạo với điện áp thuận 3,5 V, dòng điện 200 mA.



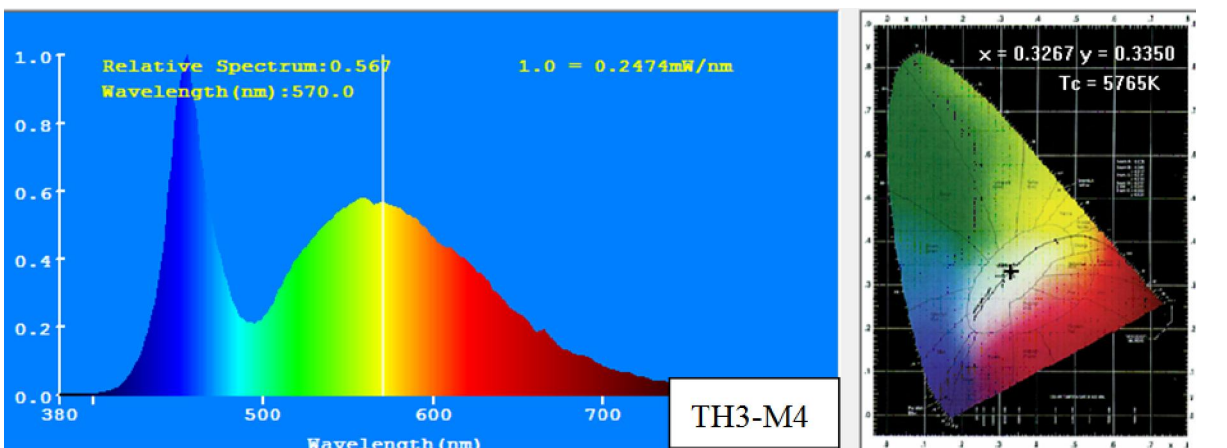
Hình 4. 36. Phân bố phổ năng lượng và tọa độ màu của WLED TH3-M1.



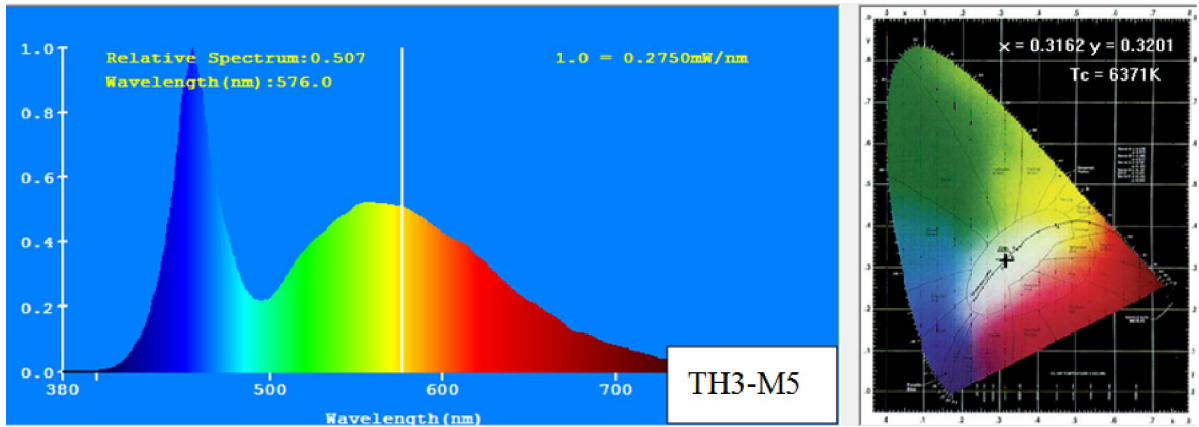
Hình 4. 37. Phân bố phổ năng lượng và tọa độ màu của WLED TH3-M2.



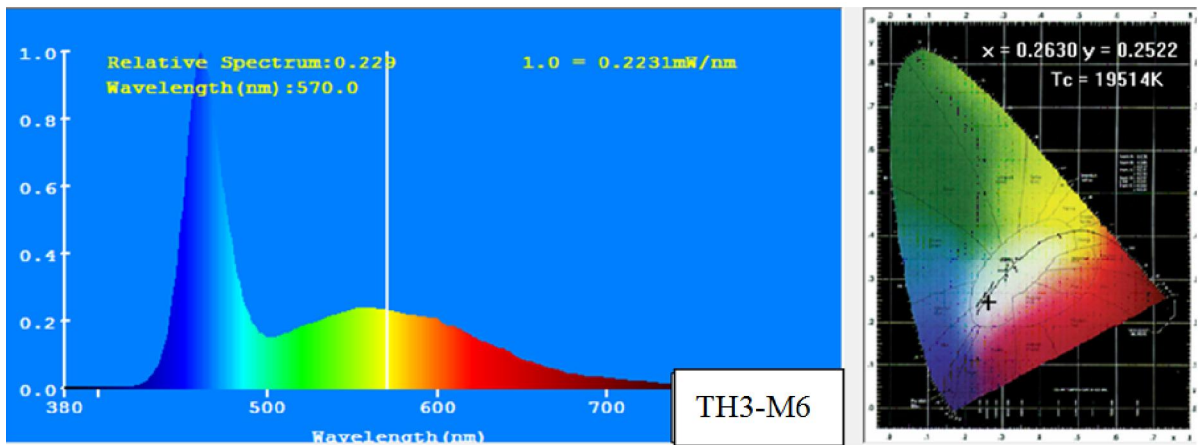
Hình 4. 38. Phân bố phổ năng lượng và tọa độ màu của WLED TH3-M3.



Hình 4. 39. Phân bố phổ năng lượng và tọa độ màu của WLED TH3-M4.



Hình 4. 40. Phân bố phổ năng lượng và tọa độ màu của WLED TH3-M5.



Hình 4. 41. Phân bố phổ năng lượng và tọa độ màu của WLED TH3-M6.

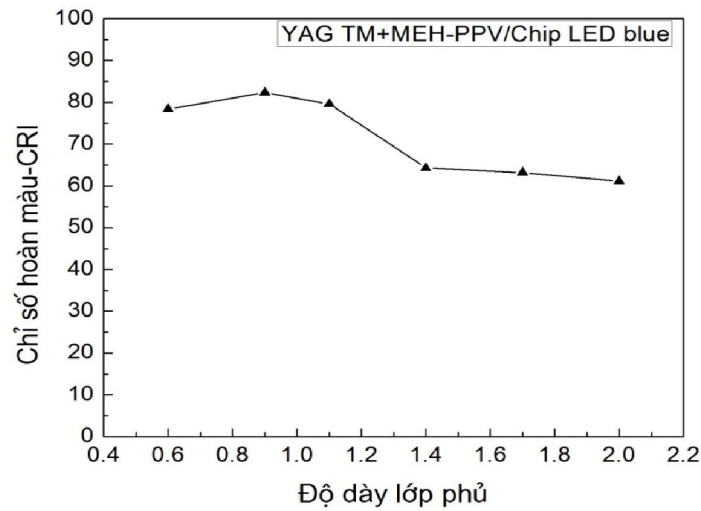
Từ các kết quả điện quang của WLED chế tạo với cấu trúc 3 ta thấy thành phần phổ của WLED được đóng góp chủ yếu là thành phần xanh dương của chip LED blue và thành phần màu vàng của tổ hợp phát quang MEH-PPV và bột YAG:Ce. Với LED TH3-M1 (Hình 4. 36) thành phần tổ hợp phát quang là quá nhiều so với thành phần xanh dương nên ánh sáng LED có màu vàng với điểm màu nằm ngoài vùng ánh sáng trắng (hình elip trên hệ tọa độ màu CIE-1931xy với tọa độ $x = 0,33; y = 0,33$). Trong trường hợp này Hệ số hoàn màu thu được là thấp. Việc giảm độ dày màng tổ hợp phát quang trong mẫu TH3-M2 (Hình 4. 37), điểm màu của WLED đã dịch vào trong vùng ánh sáng trắng và Hệ số hoàn màu của LED đã tăng lên. Việc giảm độ dày màng tổ hợp phát quang trong TH3-M3 (Hình 4. 38) chưa làm dịch chuyển nhiều điểm màu của WLED. Trong trường hợp này, thành

phần màu vàng, thành phần phát quang của tổ hợp TH3 vẫn nhiều hơn so với thành phần xanh dương nên điểm màu vẫn nằm trong vùng ánh sáng vàng. Trong 3 mẫu TH3-M1, M2, M3 Hệ số hoàn màu không thay đổi nhiều khi thay đổi độ dày của màng tổ hợp phát quang. Đây có lẽ là do tại độ dày đủ lớn ($> 1,4$ mm) thì khả năng hấp thụ của màng tổ hợp đã bão hòa. Trong 3 mẫu TH3-M4 (Hình 4. 39), TH3-M5 (Hình 4. 40), TH3-M6 (Hình 4. 41) thấy Hệ số hoàn màu tăng đáng kể. Mẫu TH3-M5 với độ dày tương ứng là 0,9 mm có Hệ số hoàn màu cao nhất. Với độ dày màng 0,6 mm (TH3-M6), WLED có Hệ số hoàn màu giảm là do tại độ dày 0,6 mm thành phần ánh sáng màu xanh dương chiếm ưu thế hơn ánh sáng màu vàng. Bảng 4. 3 là các thông số cơ bản của các WLED chế tạo với cấu trúc TH3

Bảng 4. 3. Bảng các thông số của WLED chế tạo với cấu trúc TH3 (YAG:Ce TM+MEH-PPV):

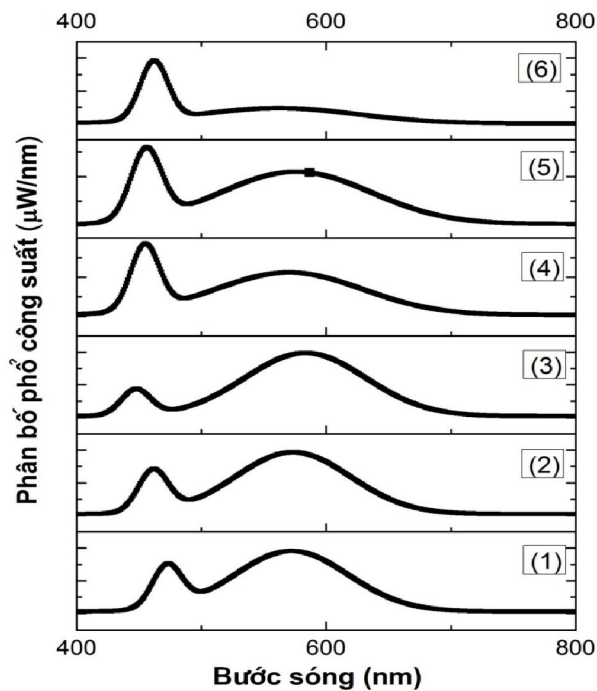
| STT | Mẫu | Độ dày màng tổ hợp (mm) | CRI | Tc | Quang thông (lm) | CIE (x;y) |
|-----|--------|-------------------------|-------|-------|------------------|----------------|
| 1 | TH3-M1 | 2 | 61,17 | 4231 | 3,2067 | 0,3870; 0,4420 |
| 2 | TH3-M2 | 1.7 | 63,2 | 4215 | 13,044 | 0,3822; 0,4180 |
| 3 | TH3-M3 | 1.4 | 64,3 | 3397 | 19,282 | 0,4243; 0,4267 |
| 4 | TH3-M4 | 1.1 | 79,6 | 5765 | 8,4241 | 0,3267; 0,3350 |
| 5 | TH3-M5 | 0.9 | 82,3 | 6371 | 8,6749 | 0,3162; 0,3201 |
| 6 | TH3-M6 | 0.6 | 78,4 | 19514 | 3,4264 | 0,2630; 0,2522 |

Hình 4. 42 là đồ thị mô tả mối liên hệ giữa Hệ số hoàn màu và độ dày màng của WLED chế tạo bởi tổ hợp TH3/chíp LED xanh dương. Trong trường hợp này ta thấy với độ dày của màng tổ hợp 0,9 mm, Hệ số hoàn màu của WLED là cao nhất đạt 82,3.



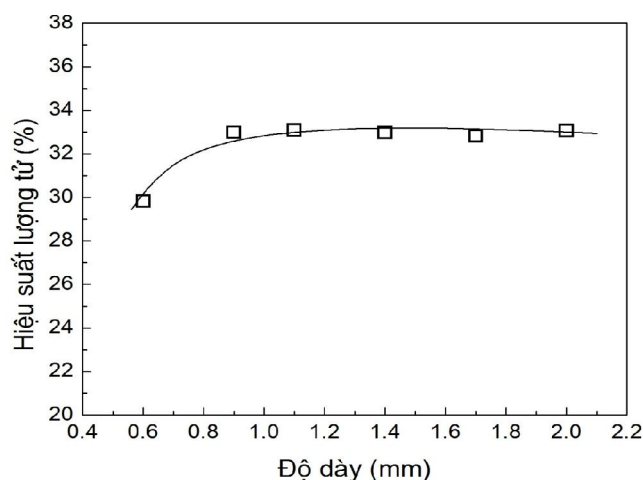
Hình 4. 42. Sự liên hệ giữa Hệ số hoàn màu và độ dày màng TH3.

Hình 4. 43 là phổ công suất của các WLED chế tạo với các độ dày khác nhau. Đồ thị cho thấy sự chuyển đổi bức xạ xanh dương sang bức xạ màu vàng đỏ là khá rõ rệt.



Hình 4. 43. Phổ công suất của WLED với TH3: TH3-1(1), TH3-2(3), TH3-3(3), TH3-4(4), TH3-5(5), TH3-6(6).

Hiệu suất lượng tử của TH3 được tính từ kết quả phổ công suất của WLED ứng với các độ dày lớp phủ khác nhau. Hình 4. 44 là đồ thị biểu diễn mối tương quan giữa hiệu suất lượng tử của các tổ hợp theo độ dày.

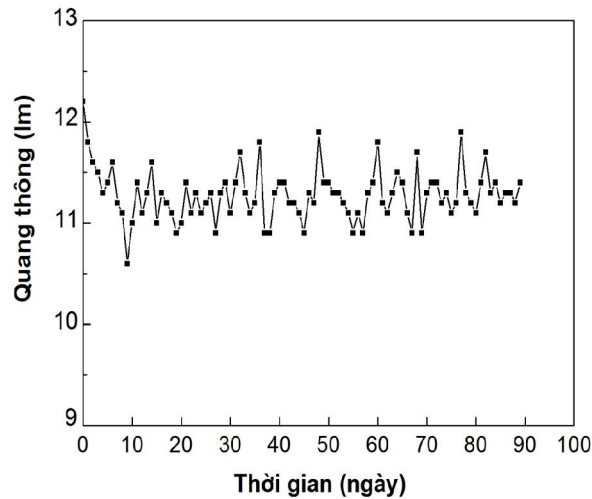


Hình 4. 44. Hiệu suất lượng tử của các tổ hợp theo độ dày.

Từ kết quả Hình 4. 44 cho thấy hiệu suất lượng tử không phụ thuộc vào độ dày màng và cho giá trị quanh 32,8%. Với mẫu có độ dày 0,6 (TH3-M6) có hiệu suất lượng tử là 29,8. Đây là do độ dày màng tổ hợp quá nhỏ. Với các mẫu khác khi độ dày tăng từ 0,9 đến 2 mm thì hiệu suất lượng tử là không thay đổi nhiều, gần như bão hòa. Như vậy TH3 có hiệu suất lượng tử lớn hơn TH1. Đây có lẽ là do đặc tính phát quang mạnh của MEH-PPV.

4.3.4.2. Độ ổn định theo thời gian

Như đã biết trong trường hợp WLED chế tạo bằng TH2, độ ổn định của WLED là không cao. TH2 nhanh chóng bị tắt màu dưới bức xạ xanh dương. Nguyên nhân được dự đoán là do sự có mặt của Oxy, kết hợp với bức xạ xanh dương làm gãy liên kết trong MEH-PPV. Trong trường hợp này WLED được chế tạo bằng việc phủ TH3, về kết quả điện quang cho thấy TH3 rất phù hợp cho việc chế tạo WLED với Hệ số hoàn màu cao. WLED được cấp điện áp 3 V và dòng 200 mA liên tục trong thời gian 90 ngày để khảo sát độ ổn định. Hình 4. 45 là kết quả khảo sát độ ổn định của LED được thắp sáng liên tục 5h mỗi ngày.



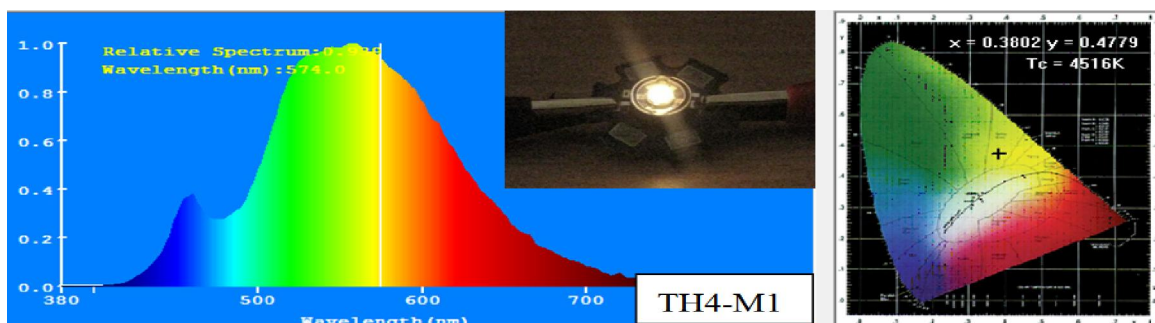
Hình 4. 45. Quang thông của WLED cấu trúc 3: TH3-M5 theo thời gian.

Từ kết quả cho thấy với cấu trúc TH3-M5, lớp TH3 có độ ổn định cao. Sau thời gian 90 ngày thấp sáng, quang thông vẫn tương đối ổn định. Đặc biệt hiện tượng tẩy màu chưa thấy xuất hiện.

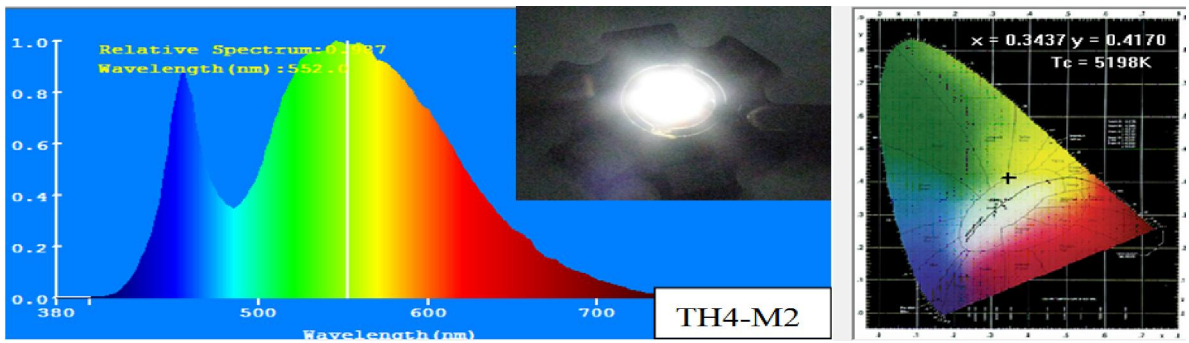
4.3.5. Đặc trưng WLED có cấu trúc TH 4 (YAG:Ce TM + MEH-PPV+ CdSe/ZnS/Chíp LED xanh dương)

4.3.5.1. Đặc trưng điện quang

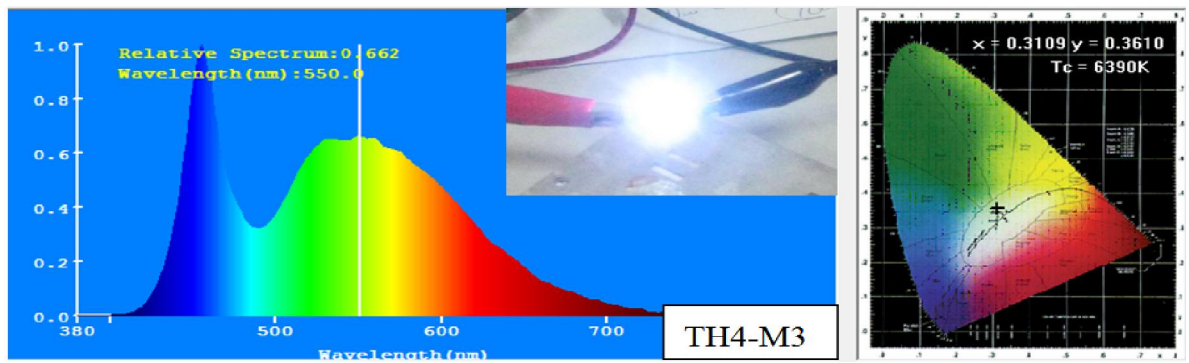
WLED với cấu trúc 4 chế tạo bằng việc phủ TH4 lên chip LED xanh dương. TH4 được phủ trên 7 chip LED xanh dương với các độ dày từ 0,6 đến 2,2 mm (Hình 4. 46÷Hình 4. 52). Các mẫu được khảo sát phân bố phổ điện quang bằng hệ Everfine YT1000. Dưới đây là các kết quả thu được khi đo quang thông của LED chế tạo với điện áp thuận 3,5 V, dòng điện 200 mA.



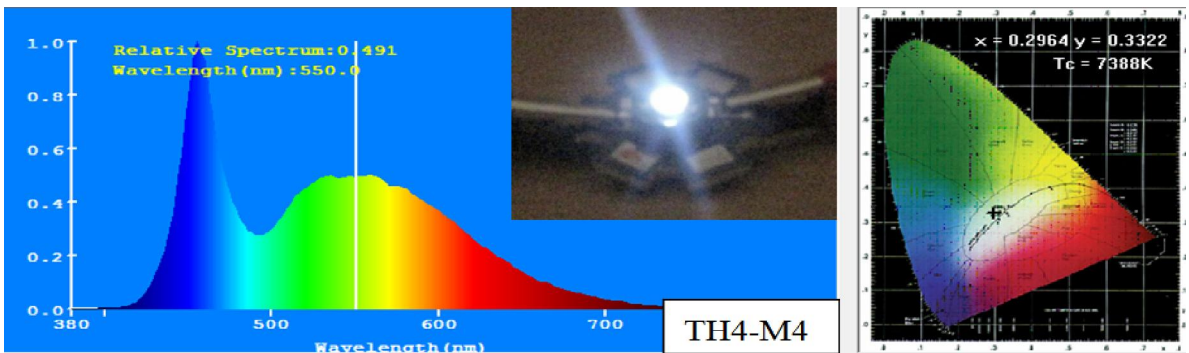
Hình 4. 46. Phân bố phổ năng lượng và tọa độ màu của WLED TH4-M1.



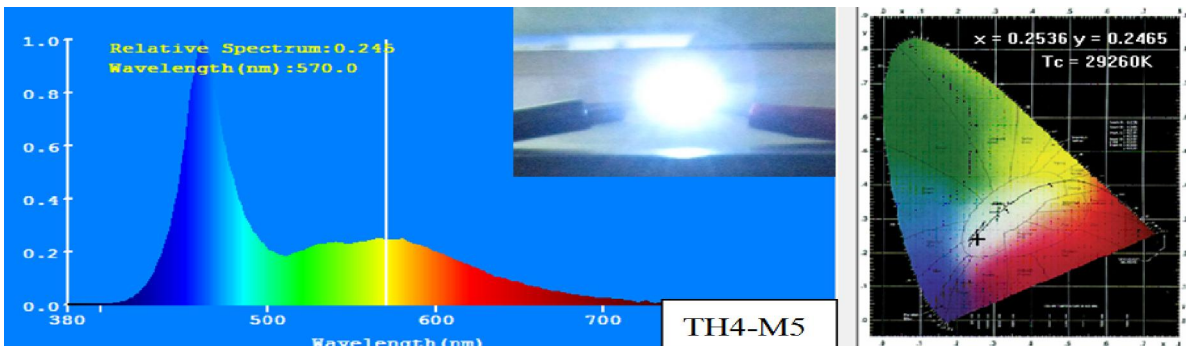
Hình 4. 47. Phân bố phổ năng lượng và tọa độ màu của WLED TH4-M2.



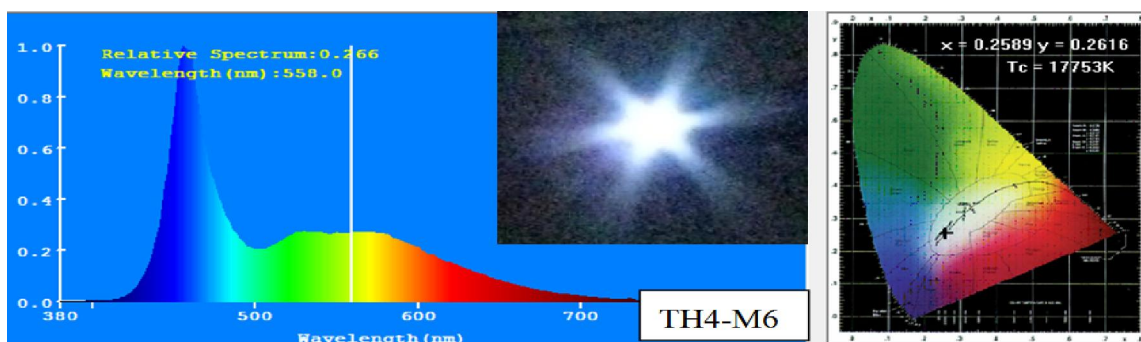
Hình 4. 48. Phân bố phổ năng lượng và tọa độ màu của WLED TH4-M3.



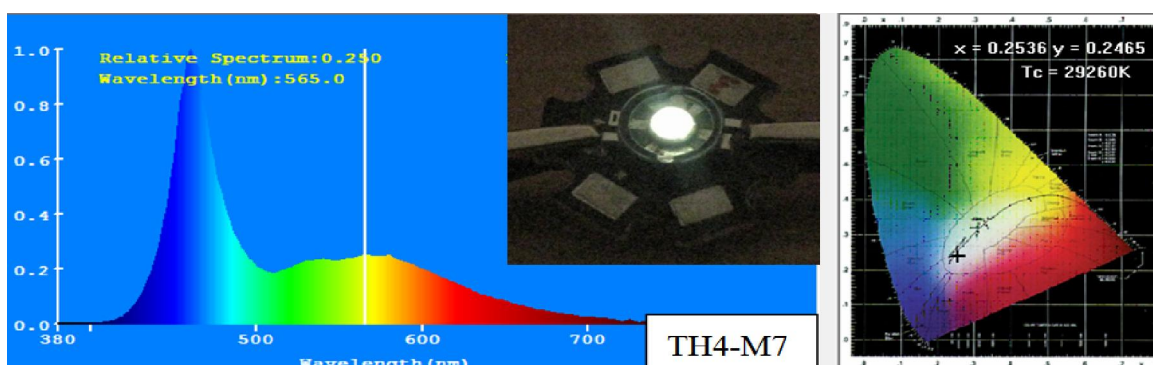
Hình 4. 49. Phân bố phổ năng lượng và tọa độ màu của WLED TH4-M4.



Hình 4. 50. Phân bố phổ năng lượng và tọa độ màu của WLED TH4-M5.



Hình 4. 51. Phân bố phổ năng lượng và tọa độ màu của WLED TH4-M6.



Hình 4. 52. Phân bố phổ năng lượng và tọa độ màu của WLED TH4-M7.

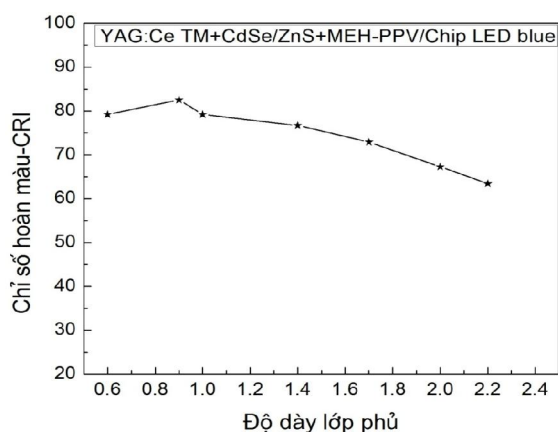
Từ các kết quả điện quang của WLED chế tạo với cấu trúc 4 ta thấy phổ của WLED được trải rộng trong vùng khả kiến. Đặc biệt thành phần huỳnh quang được mở rộng hơn và liên tục hơn so với LED chế tạo bằng TH3. Ánh sáng trắng của LED ở đây được đóng góp chủ yếu là thành phần xanh dương của chip LED blue và thành phần màu xanh lá cây, màu vàng của tổ hợp phát quang MEH-PPV+ YAG:Ce TM + CdSe/ZnS. Tương tự như LED TH3-M1 (Hình 4. 36), LED TH4-M1 (Hình 4. 46) thành phần phổ phát quang là quá nhiều so với thành phần xanh dương do độ dày màng phủ TH4 lớn nên ánh sáng LED có màu vàng với điểm màu nằm ngoài vùng ánh sáng trắng. Trong trường hợp này Hệ số hoàn màu thu được chưa cao. Việc giảm độ dày màng tổ hợp phát quang trong mẫu TH4-M2 (Hình 4. 47), điểm màu của WLED đã dịch vào trong vùng ánh sáng trắng và Hệ số hoàn màu của LED đã tăng lên. Việc giảm độ dày màng tổ hợp phát quang trong TH4-M3 (Hình 4. 48) cũng làm dịch chuyển điểm màu của WLED vào gần tâm hình elip hơn. Trong

trường hợp này, thành phần màu vàng, thành phần phát quang của tổ hợp TH4 vẫn nhiều hơn so với thành phần xanh dương nên màu của LED vẫn trội về ánh sáng vàng. Trong 2 mẫu TH3-M1, M2 Hệ số hoàn màu không thay đổi nhiều khi thay đổi độ dày của màng tổ hợp phát quang. Đây có lẽ là do tại độ dày này ($> 1,5$ mm) thì khả năng hấp thụ của màng tổ hợp đã bão hòa. Trong 4 mẫu TH4-M3 (Hình 4. 48), TH4-M4 (Hình 4. 49), TH4-M5 (Hình 4. 50), TH4-M6 (Hình 4. 51), TH4-M7 (Hình 4. 52), thấy Hệ số hoàn màu tăng đáng kể. Mẫu TH4-M6 với độ dày tương ứng là 0,9 mm có Hệ số hoàn màu cao nhất. Khi độ dày màng của tổ hợp TH4-M7 giảm xuống 0,6 mm, Hệ số hoàn màu giảm là do tại độ dày này thành phần ánh sáng màu xanh dương chiếm ưu thế hơn ánh sáng màu vàng. Bảng 4. 4 là các thông số cơ bản của các WLED chế tạo với cấu trúc TH4

Bảng 4. 4. Bảng các thông số của LED tổ hợp 4.

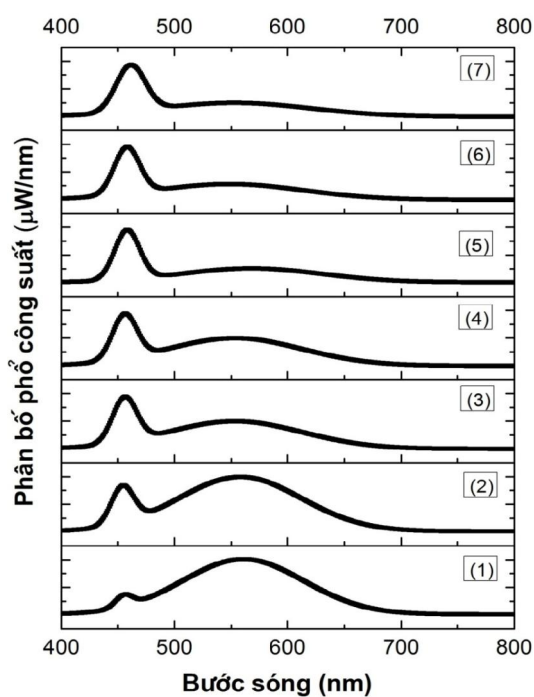
| Mẫu | Độ dày (mm) | CRI | Tc | Quang thông (lm) | CIE (x;y) |
|------------|--------------------|------------|-----------|-------------------------|------------------|
| TH4-M1 | 2.2 | 63,4 | 4516 | 9,7214 | 0,3802; 0,4779 |
| TH4-M2 | 2 | 67,3 | 5198 | 12,194 | 0,3437; 0,4170 |
| TH4-M3 | 1.7 | 72,9 | 6390 | 14,435 | 0,3109; 0,3610 |
| TH4-M4 | 1.4 | 76,7 | 7388 | 14,210 | 0,2964; 0,3322 |
| TH4-M5 | 1.1 | 79,2 | 29260 | 8,4633 | 0,2536; 0,2465 |
| TH4-M6 | 0,9 | 82,5 | 17753 | 8,0855 | 0,2589; 0,2616 |
| TH4-M7 | 0.6 | 79,2 | 29260 | 8,4633 | 0,2536; 0,2465 |

Hình 4. 53 là độ thị mối liên hệ giữa Hệ số hoàn màu và độ dày màng của WLED chế tạo bởi tổ hợp MEH-PPV+ YAG:Ce TM + CdSe/Zn/chíp LED xanh dương. Trong trường hợp này ta thấy với độ dày của màng tổ hợp 0,9 mm, Hệ số hoàn màu của WLED là cao nhất đạt 82,5.



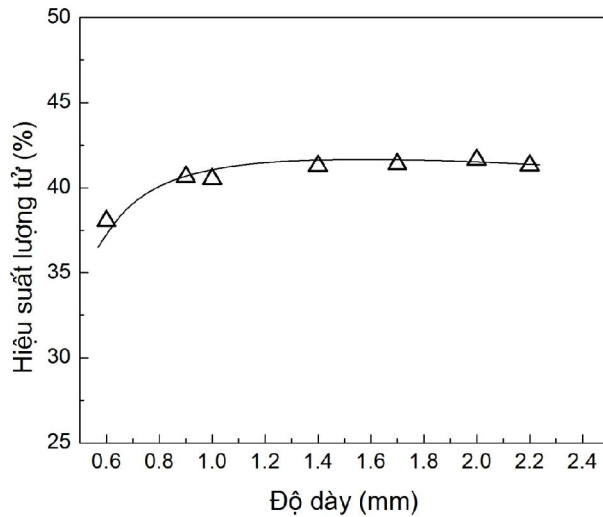
Hình 4. 53. Sự liên hệ giữa Hệ số hoàn màu và độ dày màng TH4.

Hình 4. 54 là phổ công suất của các WLED chế tạo với các độ dày khác nhau. Đồ thị cho thấy sự chuyển đổi bức xạ xanh dương sang bức xạ màu xanh lá cây-vàng đỏ là khá rõ rệt.



Hình 4. 54. Phổ công suất của WLED với TH4: TH4-1(1), TH4-2(3), TH4-3(3), TH4-4(4), TH4-5(5), TH4-6(6), TH4-7(7).

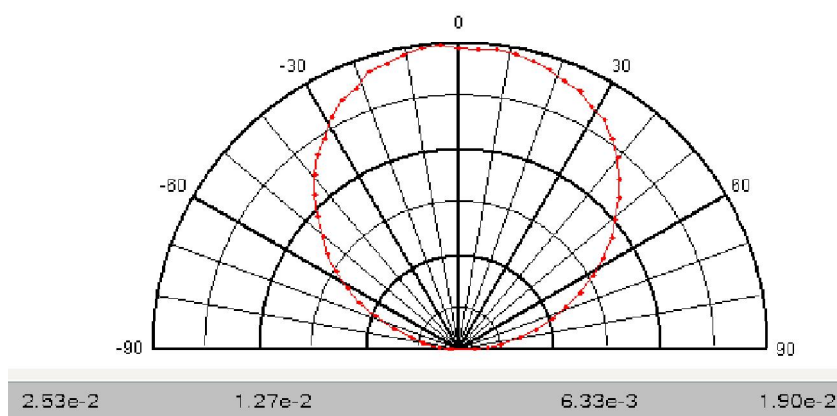
Hiệu suất lượng tử của TH4 được tính từ các phổ công suất của WLED ứng với các độ dày lớp phủ khác nhau. Hình 4. 55 là đồ thị biểu diễn mối tương quan giữa hiệu suất lượng tử của các tổ hợp theo độ dày.



Hình 4. 55. Hiệu suất lượng tử của các tổ hợp theo độ dày.

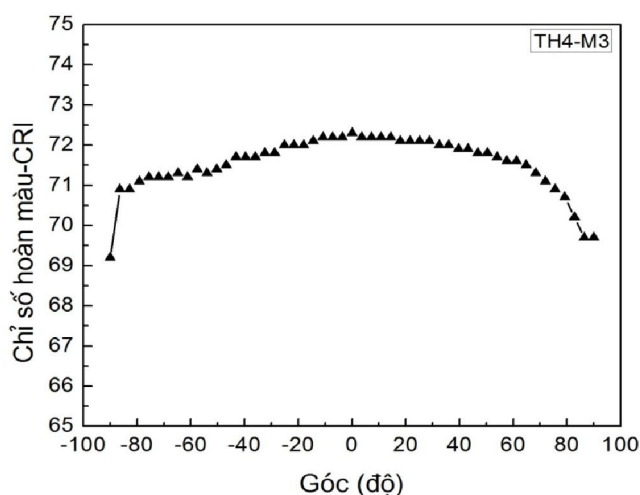
Từ Hình 4. 55 cho thấy hiệu suất lượng tử không phụ thuộc vào độ dày màng và cho giá trị quanh 41,6%. Với mẫu có độ dày 0,6 (TH4-M7) có hiệu suất lượng tử là 38%. Đây là do độ dày màng tổ hợp quá nhỏ. Với các mẫu khác khi độ dày tăng từ 0,9 đến 2,2 mm thì hiệu suất lượng tử là không thay đổi nhiều, gần như bão hòa tương tự trong trường hợp TH3. Tuy nhiên trong TH4, hiệu suất lượng tử tăng hơn so với TH3. Hiệu suất tăng là do vai trò của chấm lượng tử CdSe/ZnS. Theo các công bố trước đây, chấm lượng tử CdSe/ZnS có hiệu suất lượng tử cao khoảng 60 -90% [47, 48].

Với các tổ hợp phát quang được kết hợp từ nhiều thành phần như MEH-PPV, YAG:Ce, QDs CdSe/ZnS thì yếu tố đồng nhất của tổ hợp là rất quan trọng. Các tổ hợp phát quang đồng nhất sẽ tạo ra được một nguồn sáng đồng nhất theo các hướng khác nhau. Bằng việc chụp ảnh SEM, hay kính hiển vi điện tử ta chỉ có thể đánh giá được độ đồng nhất trên bề mặt của tổ hợp mà rất khó để đánh giá được độ đồng nhất bên trong của tổ hợp. Trong luận án chúng tôi đã sử dụng phương pháp đo phân bố góc của nguồn sáng để đánh giá độ ổn định của tổ hợp phát quang. Dưới Hình 4. 56 là kết quả phân bố góc của WLED chế tạo bằng tổ hợp TH4-M3.



Hình 4. 56. Phân bố cường độ theo góc của WLED TH4-M3.

Từ đồ thị phân bố góc năng lượng cho thấy WLED với tổ hợp TH4-M3 có độ phân bố góc khá rộng, $116,8^\circ$. Cường độ phân bố là khá đều theo các góc khác nhau. Từ kết quả cho thấy tổ hợp YAG:Ce, MEH-PPV và CdSe/ZnS là khá đồng nhất. Sự đồng nhất của tổ hợp còn được đánh giá qua Hệ số hoàn màu của WLED đo được tại các vị trí góc khác nhau trong Hình 4. 57.

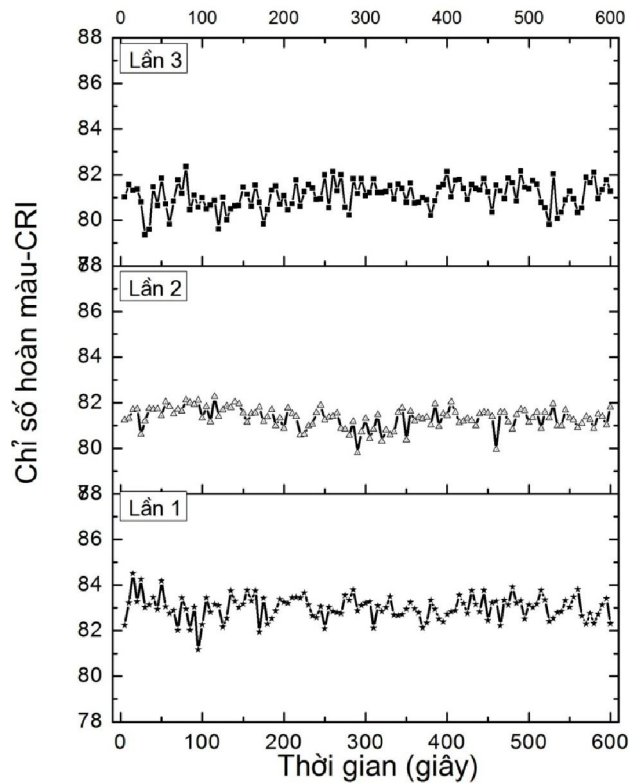


Hình 4. 57. Mối tương quan giữa Hệ số hoàn màu theo góc của WLED TH4-M3.

Từ kết quả cho thấy tại các góc khác nhau từ $-82,8^\circ$ đến $82,8^\circ$ Hệ số hoàn màu của WLED khá ổn định. Có độ thăng giáng khoảng 2,9%. Kết quả này cho thấy với tổ hợp phát quang gồm các thành phần phát quang khác nhau như YAG:Ce, MEH-PPV và QDs CdSe/ZnS thì tổ hợp TH4-M3 có độ đồng nhất cao, các chất phát quang thành phần đều được phân tán đều trong tổ hợp.

4.3.5.2. Độ ổn định theo thời gian

Như kết quả trên ta thấy việc sử dụng một loại polymer MEH-PPV để chế tạo WLED sẽ có độ ổn định rất thấp. Chỉ sau một thời gian ngắn chiếu sáng, MEH-PPV đã bị tẩy màu, dẫn đến hiệu suất quang giảm nhanh. Trong tổ 3 với sự kết hợp thêm YAG:Ce đã giúp giảm được hiện tượng tẩy màu của MEH-PPV. LED chế tạo bằng tổ hợp 3 đã có độ ổn định khá tốt. Việc chế tạo WLED bằng tổ hợp 4: MEH-PPV+ YAG:Ce TM + CdSe đã cho kết quả WLED với Hệ số hoàn màu cao. Tuy nhiên với sự có mặt của CdSe, việc khảo sát độ ổn định của WLED trong trường hợp này là rất cần thiết. Hình 4. 58 là đồ thị mô tả độ ổn định của Hệ số hoàn màu - CRI của WLED chế tạo bằng tổ hợp 4- TH4-M6 theo thời gian. WLED TH4-M6 được thắp sáng thường xuyên trong khoảng 3 tháng (trung bình 4h/ngày) với điện áp là 3,5 V, dòng điện 200 mA. Sau mỗi tháng sử dụng, LED được khảo sát Hệ số hoàn màu liên tục trong 10 phút.



Hình 4. 58. Độ ổn định LED TH4-M6 theo thời gian đo.

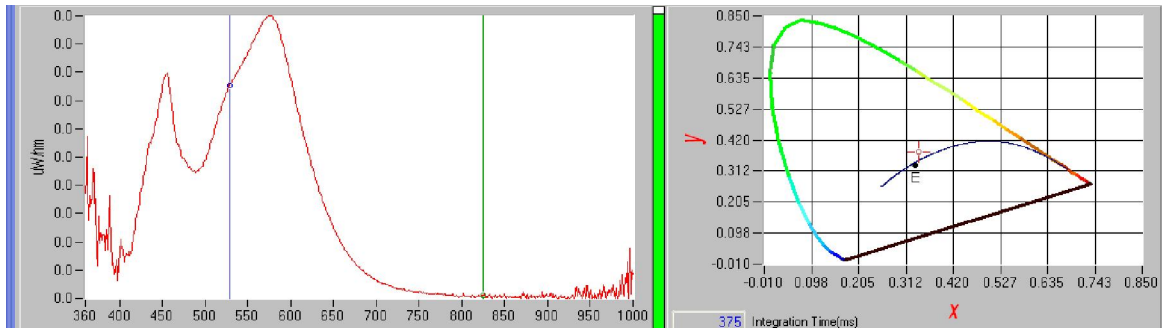
Từ Hình 4. 58 ta thấy lần 1 Hệ số hoàn màu thay đổi từ 81.16 đến 84.50 với độ

thăng giáng trung bình là 4,02%; lần 2 là 3,04% và lần 3 là 3,69%. Chúng ta biết rằng Hệ số hoàn màu được tính trên 14 tham số màu chuẩn. Với độ thăng giáng như vậy, có thể thấy WLED chế tạo bằng tổ hợp TH4 là khá ổn định và bền theo thời gian.

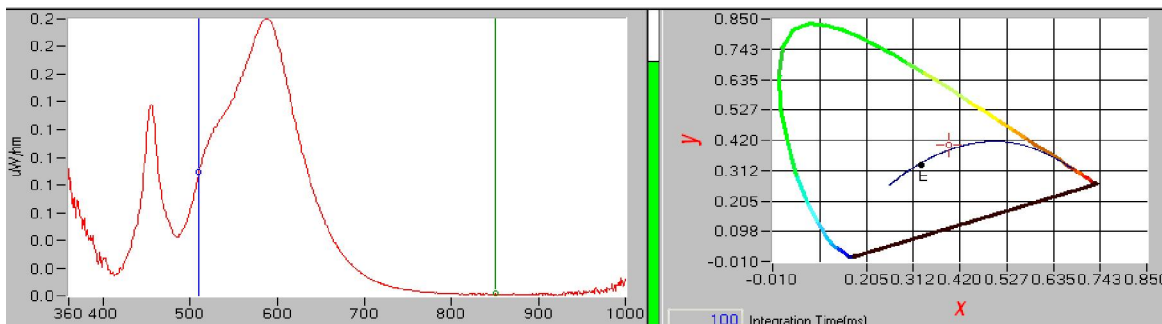
4.3.6. Đặc trưng WLED có cấu trúc 5 (MEH-PPV+YAG:Ce CT/Chíp LED xanh dương)

4.3.6.1. Đặc trưng điện quang

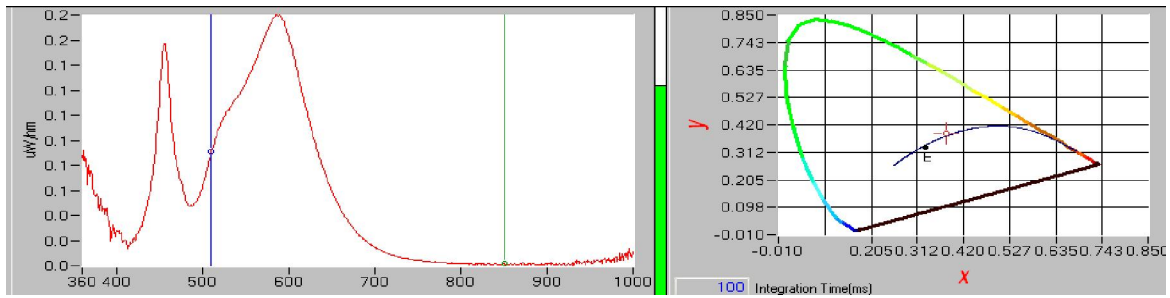
WLED với cấu trúc 5 chế tạo bằng việc phủ TH5 lên chíp LED xanh dương. TH5 được phủ trên 5 chíp LED xanh dương với các độ dày lớp TH3 từ 0,6 đến 1,7 mm (Hình 4. 59÷Hình 4. 63). Các mẫu được khảo sát phân bố phổ điện quang bằng hệ LCS-100. Dưới đây là các kết quả thu được khi đo quang thông của LED chế tạo với điện áp thuận 3,5 V, dòng điện 200 mA.



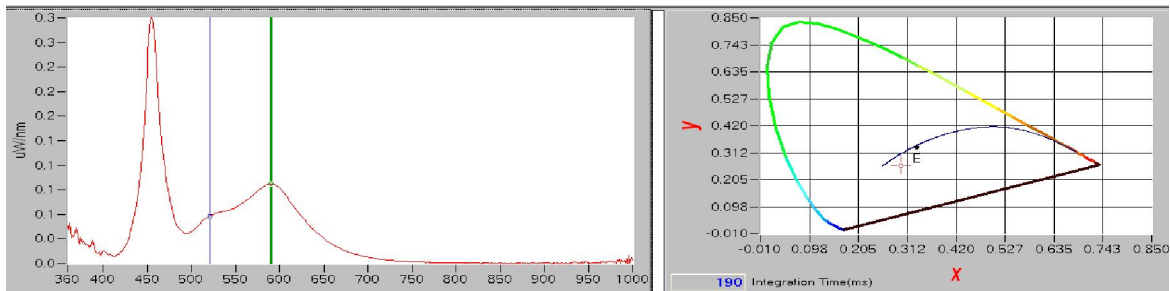
Hình 4. 59. Phân bố phổ năng lượng và tọa độ màu của WLED TH5-M1.



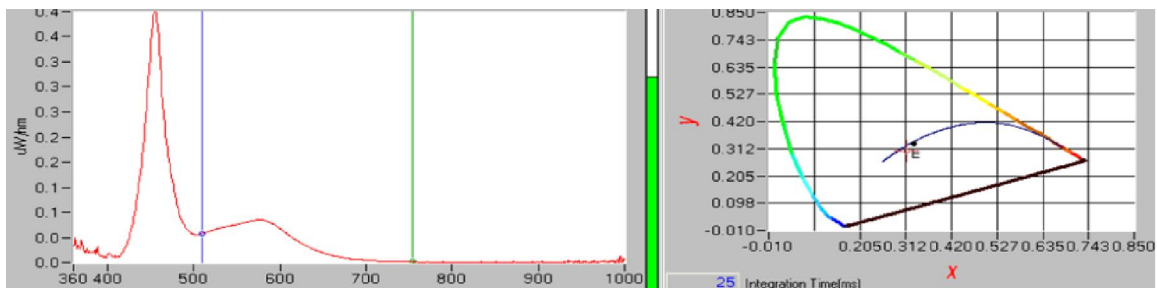
Hình 4. 60. Phân bố phổ năng lượng và tọa độ màu của WLED TH5-M2.



Hình 4. 61. Phân bố phổ năng lượng và tọa độ màu của WLED TH5-M3.



Hình 4. 62. Phân bố phổ năng lượng và tọa độ màu của WLED TH5-M4.



Hình 4. 63. Phân bố phổ năng lượng và tọa độ màu của WLED TH5-M5.

Từ các phổ điện quang của WLED chế tạo với cấu trúc 5 ta thấy phổ của WLED được trải rộng trong vùng khả kiến. Đặc biệt thành phần huỳnh quang được tăng cường hơn tại vùng bước sóng 520 nm do sự đóng góp của YAG:Ce CT. Phổ WLED mở rộng và liên tục hơn so với LED chế tạo bằng TH3. Ánh sáng trắng của LED ở đây được đóng góp chủ yếu là thành phần xanh dương của chip LED blue và thành phần màu xanh lá cây, màu vàng của tổ hợp phát quang MEH-PPV+YAG:Ce TM+YAG:Ce CT. Tương tự như LED TH3-M1 (Hình 4. 36) và LED TH4-M1 (Hình 4. 46), LED TH5-M1 có thành phần tổ hợp phát quang là quá nhiều so với thành phần xanh dương do độ dày màng phủ TH5 lớn nên ánh sáng LED có màu

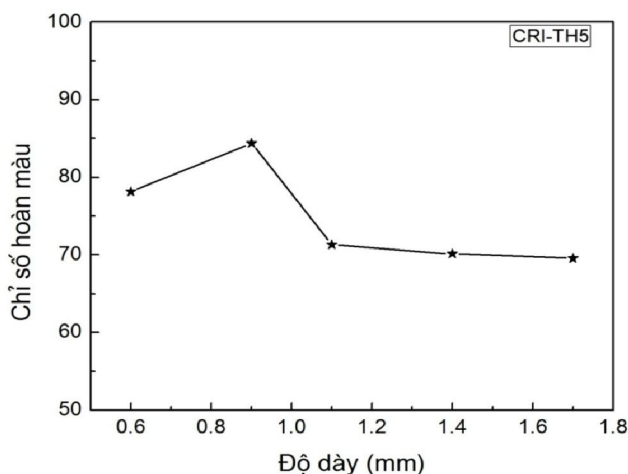
vàng với điểm màu nằm trong vùng ánh sáng trắng. Trong trường hợp này Hệ số hoàn màu thu được chưa cao. Việc giảm độ dày màng tổ hợp phát quang trong mẫu TH5-M2 (Hình 4. 60), điểm màu của WLED đã dịch vào trong gần tâm elip vùng ánh sáng trắng và Hệ số hoàn màu của LED đã tăng lên. Việc giảm độ dày màng tổ hợp phát quang trong TH5-M3 (Hình 4. 61) cũng làm dịch chuyển điểm màu của WLED vào gần tâm hình elip hơn. Trong trường hợp này, thành phần màu vàng, thành phần phát quang của tổ hợp TH5 vẫn nhiều hơn so với thành phần xanh dương nên màu của LED vẫn trội về ánh sáng vàng. Trong 2 mẫu TH5-M1, M2 Hệ số hoàn màu không thay đổi nhiều khi thay đổi độ dày của màng tổ hợp phát quang. Đây có lẽ là do tại độ dày này ($> 1,4$ mm) thì khả năng hấp thụ của màng tổ hợp đã bão hòa. Trong 4 mẫu TH5-M3 (Hình 4. 61), TH5-M4 (Hình 4. 62), TH5-M5 (Hình 4. 63), thấy Hệ số hoàn màu tăng đáng kể. Tại mẫu TH5-M4 với độ dày tương ứng là 0,9 mm có Hệ số hoàn màu cao nhất. Việc giảm độ dày màng xuống 0,6 mm (TH5-M5) khiến Hệ số hoàn màu giảm là do tại độ dày này thành phần ánh sáng màu xanh dương chiếm ưu thế hơn ánh sáng màu vàng. Bảng 4. 5 là các thông số cơ bản của các WLED chế tạo với cấu trúc TH5.

Bảng 4. 5. Bảng các thông số của LED tổ hợp 5.

| Mẫu | Độ dày (mm) | CRI | Tc | CIE (x;y) |
|------------|--------------------|------------|-----------|------------------|
| TH5-M1 | 1.7 | 69,57 | 5176 | 0,3421; 0,3783 |
| TH5-M2 | 1.4 | 70,14 | 3867 | 0,3934; 0,4041 |
| TH5-M3 | 1.1 | 71,32 | 4086 | 0,3801; 0,3878 |
| TH5-M4 | 0,9 | 84,36 | 9367 | 0,2986; 0,2620 |
| TH5-M5 | 0,6 | 78,14 | 6667 | 0,3137; 0,3039 |

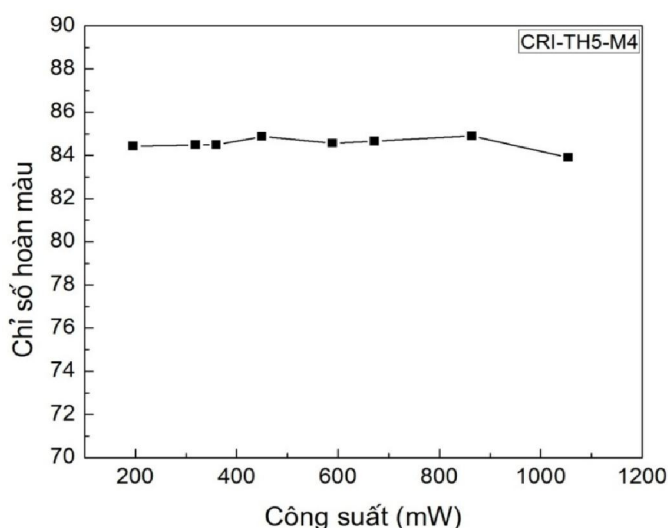
Hình 4. 64 là độ thị mối liên hệ giữa Hệ số hoàn màu và độ dày màng của WLED chế tạo bởi tổ hợp MEH-PPV+ YAG:Ce TM + CdSe/Zn/chíp LED xanh

dương. Trong trường hợp này ta thấy với độ dày của màng tổ hợp 0,9 mm, Hệ số hoàn màu của WLED là cao nhất đạt 82,5.



Hình 4. 64. Sự liên hệ giữa Hệ số hoàn màu và độ dày màng TH5

Việc khảo sát các thông số điện quang của các mẫu TH5 được thực hiện trên hệ LCS-100. Kết quả phổ phân bố công suất của hệ cho dưới dạng ảnh nên trong trường hợp này hiệu suất lượng tử của TH5 là chưa được tính. Hình 4. 65 là kết quả khảo sát mối liên hệ giữa Hệ số hoàn màu và công suất của LED xanh dương.

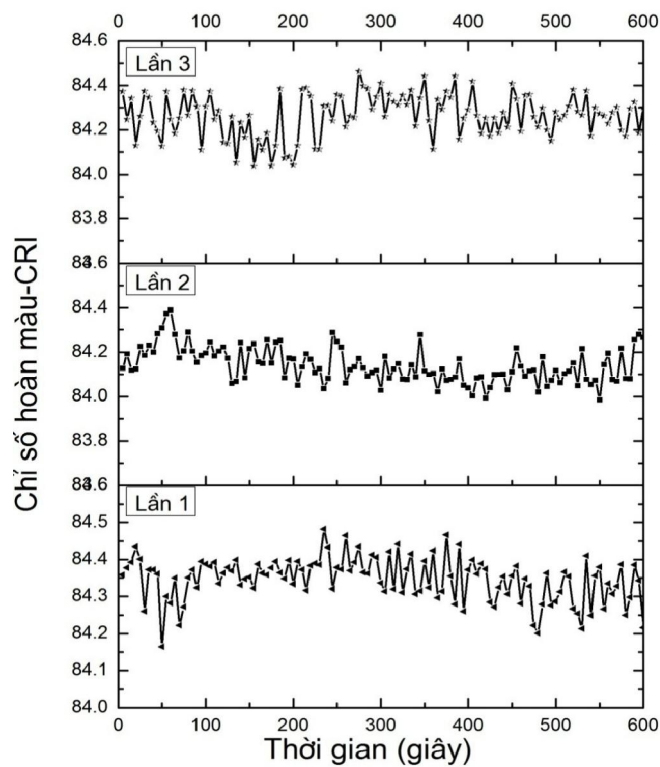


Hình 4. 65. Sự liên hệ giữa Hệ số hoàn màu và công suất LED xanh dương.

Từ Hình 4. 65 cho thấy trong khoảng công suất từ 200 đến 1000 mW, Hệ số hoàn màu không phụ thuộc vào công suất của LED xanh dương.

4.3.6.2. Độ ổn định theo thời gian

Như các WLED chế tạo bởi các tổ hợp 1, 2, 3, và 4. Với WLED chế tạo bằng tổ hợp cấu trúc 5 cũng được khảo sát độ ổn định theo thời gian. Hình 4. 66 là đồ thị mô tả độ ổn định của Hệ số hoàn màu - CRI của WLED chế tạo bằng TH5- M4 theo thời gian. WLED TH5-M4 được thắp sáng thường xuyên trong khoảng 3 tháng (trung bình 4h/ngày) với điện áp là 3,5 V, dòng điện 200 mA. Sau mỗi tháng sử dụng, LED được khảo sát Hệ số hoàn màu liên tục trong 10 phút.



Hình 4. 66. Độ ổn định LED TH5-M4 theo thời gian đo.

Từ kết quả độ ổn định của LED TH5-M4 ta thấy Hệ số hoàn màu thay đổi từ 84.12 đến 84.48 với độ thăng giáng trung bình là 0,37% khảo sát lần 1; lần 2 là 0,48% và lần 3 là 0,5%.

Kết luận chương 4

- Từ các kết quả về phổ hấp thụ và quang phát quang của các tổ hợp cho thấy:
 - + Các chất phát quang MEH-PPV, YAG:Ce TM, QDs CdSe/ZnS và

YAG:Ce CT có khả năng hấp thụ mạnh vùng bước sóng xanh dương, là các chất phát quang mạnh trong các vùng ánh sáng xanh lá cây, vàng và đỏ (từ 500 ÷ 700 nm). Các chất này phù hợp làm lớp phủ lên chip LED xanh dương kích thích tạo ra các phổ phát quang mà tổ hợp của chúng là ánh sáng trắng.

- + Việc kết hợp các chất phát quang MEH-PPV, YAG:Ce TM, QDs CdSe/ZnS và YAG:Ce CT có thể tạo ra được các tổ hợp phát quang mới với vùng phổ phát quang trải rộng và liên tục trong vùng khả kiến.
- + Việc kết hợp YAG:Ce với polymer MEH-PPV và QDs CdSe/ZnS đã cải thiện được đáng kể hệ số hoàn màu của WLED, tăng hiệu suất lượng tử.
- Kỹ thuật BNN cho phép không những làm giàu lượng bột nano YAG:Ce chế tạo bằng phương pháp sol-gel nhiệt độ thấp, mà còn phân chia được bột có kích thước hạt khác nhau. Bột nano YAG:Ce CT với đỉnh phát quang tại 520 nm là vật liệu phù hợp để phủ lên chip LED xanh dương, tạo ra LED trắng. Các LED trắng này cho hệ số hoàn màu thích hợp, độ ổn định cao, do đó hoàn toàn có thể sử dụng làm nguồn chiếu sáng rấn.
- LED trắng chế tạo từ các tổ hợp 3 (TH3), 4 (TH4) và 5 (TH5) cùng một độ dày màng (0,9 mm) có hệ số hoàn màu tương ứng là 82,3; 82,5; và 84,6. Các giá trị này cao hơn so với hệ số hoàn màu của LED trắng thương mại (CRI là 79,8) và đèn LED trắng 12 W của Philip (CRI là 80,8).
- Hiệu suất lượng tử và hệ số hoàn màu của tổ hợp phát quang phụ thuộc không đáng kể vào độ dày lớp phủ, nhưng phụ thuộc mạnh vào thành phần các chất phát quang trong lớp phủ tổ hợp. Trong các lớp phủ tổ hợp từ TH1 đến TH4 thì lớp TH4 cho hiệu suất lượng tử cao hơn cả.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

Để hoàn thành mục tiêu chế tạo và nghiên cứu các đặc trưng điện quang của vật liệu lai nano sử dụng cho chiếu sáng rắn như OLED và LED chúng tôi đã tiến hành trên các hệ công nghệ và phân tích trên các hệ thiết bị hiện đại, có độ tin cậy cao. Các kết quả chính của luận án là:

1. Sử dụng phương pháp quay phủ li tâm đã chế tạo các màng mỏng tổ hợp (PEDOT+TiO₂ và MEH-PPV+TiO₂) chứa nano ôxit titan thương phẩm (kích thước ~5 nm) và nano TiO₂ chế tạo (~7 nm). Trên cơ sở các màng mỏng tổ hợp đã chế tạo thành công OLED cấu trúc ITO/PEDOT+TiO₂/MEH-PPV+TiO₂/Alq₃/LiF/Al và khảo sát các đặc trưng điện quang, các thông số khác của linh kiện sau khi đóng vỏ.
2. Các kết quả khảo sát phổ hấp thụ và quang phát quang của MEH-PPV và Alq₃ cho thấy:
 - MEH-PPV hấp thụ mạnh vùng ánh sáng xanh dương và có phổ phát quang mạnh vùng ánh sáng màu vàng. Từ phổ hấp thụ tính được độ rộng vùng cấm của MEH-PPV là ~ 2,1 eV.
 - Alq₃ hấp thụ mạnh vùng ánh sáng 400 nm và phát quang vùng ánh sáng 530 nm. Từ phổ hấp thụ tính được độ rộng vùng cấm của Alq₃ vào khoảng 2,8 eV
3. So với các linh kiện OLED chế tạo từ tổ hợp MEH-PPV+TiO₂ thương mại thì OLED chế tạo từ tổ hợp tổ hợp MEH-PPV+TiO₂ chế tạo cho thế mở thấp hơn và đây là yếu tố cải thiện hiệu suất phát quang và độ ổn định của OLED.
4. Luận án đã tổng hợp thành công bột YAG:Ce nano sử dụng làm lớp tổ hợp phủ lên chip LED xanh dương. Chế tạo 5 loại tổ hợp phát quang cho WLED với các độ dày lớp phủ khác nhau để khảo sát các thông số của đèn WLED. Từ các kết quả về phổ hấp thụ và quang phát quang của các tổ hợp cho thấy:

- Các chất phát quang MEH-PPV, QDs CdSe/ZnS và YAG:Ce CT hấp thụ mạnh vùng bước sóng xanh dương, đồng thời phát quang mạnh trong các vùng ánh sáng xanh lá cây, vàng và đỏ (từ 500 ÷ 700 nm). Các chất này phù hợp làm lớp phủ lên chip LED xanh dương, bức xạ của LED kích thích lớp phủ tổ hợp, kết hợp với phổ của LED tạo ra tổng phổ phát quang ánh sáng trắng.
 - Việc kết hợp các chất phát quang MEH-PPV, YAG:Ce TM, QDs CdSe/ZnS và YAG:Ce CT có thể tạo ra được các tổ hợp phát quang mới với vùng phổ phát quang trải rộng và liên tục trong vùng khả kiến, cải thiện được đáng kể hệ số hoàn màu của WLED, tăng hiệu suất lượng tử.
 - Kỹ thuật BNN cho phép không những làm giàu lượng bột nano YAG:Ce chế tạo bằng phương pháp sol-gel nhiệt độ thấp, mà còn phân chia được bột có kích thước hạt khác nhau. Bột nano YAG:Ce-tổng hợp với đỉnh phát quang tại 520 nm là vật liệu phù hợp để phủ lên chip LED xanh dương, tạo ra LED trắng. Các LED trắng này cho hệ số hoàn màu thích hợp, độ ổn định cao, do đó hoàn toàn có thể sử dụng làm nguồn chiếu sáng rấn.
5. LED trắng chế tạo từ các tổ hợp 3 (TH3), 4 (TH4) và 5 (TH5) cùng một độ dày màng (0,9 mm) có hệ số hoàn màu tương ứng là 82,3; 82,5; và 84,6. Các giá trị này cao hơn so với hệ số hoàn màu của LED trắng thương mại (CRI là 79,8) và đèn LED trắng 12 W của Philip (CRI là 80,8). Kết quả cho thấy vai trò của vật liệu lai là rất lớn trong việc nâng cao chất lượng của các linh kiện chiếu sáng.
 6. Hiệu suất lượng tử và hệ số hoàn màu của tổ hợp phát quang phụ thuộc không đáng kể vào độ dày lớp phát quang, nhưng phụ thuộc mạnh vào thành phần các chất phát quang trong lớp phủ tổ hợp. Trong các lớp phủ tổ hợp từ TH1 đến TH4 thì lớp TH4 cho hiệu suất lượng tử cao hơn cả.
 7. Việc chế tạo thành công OLED với cường độ phát quang khoảng 25 lm/cm², công suất 44,5 lm/W và hệ số hoàn màu 43,11 cho thấy OLED hoàn toàn có triển vọng ứng dụng làm nguồn sáng trong tương lai gần. Tuy nhiên quang

thông và Hệ số hoàn màu của OLED chưa cao so với WLED. Để có thể sử dụng OLED làm nguồn sáng cần phải nâng cao công suất, cải tiến hệ số hoàn màu và quang thông của đèn OLED. Điều này có thể thực hiện trong các công trình tiếp theo, bằng cách chế tạo các lớp hữu cơ/polymer với diện tích lớn hơn và chứa nhiều thành phần phát quang phổ rộng hơn.

DANH MỤC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC CỦA TÁC GIẢ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

1. Do Ngoc Chung, Nguyen Nang Dinh, Pham Hong Duong, Chu Anh Tuan and Tu Trung Chan (2009), “White light emission from InGaN LED chip covered with MEH-PPV polymer film”, *Tuyển tập các báo cáo Hội nghị Vật lý Chất rắn và Khoa học Vật liệu Toàn Quốc lần thứ 6*, tr 332-335.
2. Nguyen Nang Dinh, Do Ngoc Chung, Nguyen Phuong Hoai Nam, Pham Hong Duong (2010), “Preparation and investigation of MEH-PPV films used for white emitting diodes”, *Comm. in Phys*, Vol. **21**, No.2, pp.153-159.
3. Do Ngoc Chung, Tran Thi Thao, Nguyen Nang Dinh, Pham Hong Duong (2011), “Investigation of Stability of White Light Emitting Diodes Made from $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ + MEH-PPV Hybrid Composites”, *Tuyển tập các báo cáo Hội nghị Vật lý chất rắn và Khoa học vật liệu Toàn Quốc lần thứ 7*, TPHCM, tr 184-188.
4. Nguyen Nang Dinh, Nguyen Phuong Hoai Nam, Do Ngoc Chung (2011), “Investigation of Energy Transfer in a Blend of electroluminescent Conducting Polymers”, *Comm. Physics*, Vol. **21**, No. 4, pp. 373 - 377.
5. Nguyen Nang Dinh, Do Ngoc Chung, Pham Hong Duong (2012), “Characterization of Hybrid Composites of Nano YAG:Ce-CdSe/ZnS Quantum Dots and Conjugate Polymer Used for Solid State Lighting”, *Inter.J.Engi & Tech (IJET)*, Vol. **2**, No. 7, pp. 1111 - 1115.
6. Nguyen Nang Dinh, Do Ngoc Chung, Tran Thi Thao, David Hui (2012), “Study of nanostructured polymeric composites used for Organic Light Emitting Diodes and Organic Solar Cells”, *Journal of Nanomaterials*, Vol. **2012**, Article ID 190290, 6 pages, 2012. doi:10.1155/2012/190290. (ISI).
7. Do Ngoc Chung, Nguyen Nang Dinh, David Hui, Nguyen Dinh Duc, Tran Quang Trung, Mircea Chípara (2013), “Investigation of polymeric composite films using modified TiO_2 nanoparticles for organic light emitting diodes”,

Current Nanoscience, Vol. **9**, pp. 14 - 20. (ISI).

8. Do Ngoc Chung, Nguyen Nang Dinh, Do Ngoc Hieu, Pham Hong Duong (2013), “Synthesis of Cerium-doped Yttrium Aluminum Garnet Nanopowder Low-Temperature Reaction Combustion Method”, *VNU Journal of Science, Mathematics and Physics*, Vol. **2**, pp. 53-60.
9. Do Ngoc Chung, Le Trac Tuan, Tran Cong Hao, Do Ngoc Hieu, Nguyen Nang Dinh (2013), “Organic - inorganic Hybrid Luminescent Composite for Solid-State Lighting”, *Communications in Physics*, Vol. **23**, No. 1, pp. 57-63.

Danh mục này gồm 09 công trình.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Tiếng Việt

1. Đào Khắc An (2003), *Vật liệu và linh kiện bán dẫn quang điện tử trong thông tin quang*, Nhà xuất bản Đại học Quốc gia Hà Nội.
2. Lê Hà Chi (2011), *Chế tạo và khảo sát các tính chất phát quang, quang điện và điện hoá của các lớp chuyển tiếp dị chất cấu trúc nano*, Luận án Tiến sĩ Vật liệu và linh kiện bán dẫn nano, trường Đại học Công nghệ, Đại học quốc gia Hà Nội.
3. Lê Văn Doanh, Đặng Văn Đào, Lê Hải Hưng, Ngô Xuân Thành và Nguyễn Anh Tuấn (2008), *Kỹ thuật chiếu sáng*, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật Hà Nội.
4. Nguyễn Năng Định (2006), *Vật lý và kỹ thuật màng mỏng*, Nhà xuất bản Đại học Quốc gia Hà Nội.
5. Đặng Văn Thành (2006), *Nghiên cứu tính chất phát quang của vật liệu tổ hợp hữu cơ-vô cơ cấu trúc nano ứng dụng trong điốt phát quang hữu cơ*, Luận văn thạc sỹ Vật lý, Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội
6. Trần Thị Chung Thủy (2009), *Nghiên cứu tính chất quang và huỳnh quang của một số polymer dẫn tổ hợp cấu trúc nano ứng dụng trong điốt phát quang hữu cơ*, Báo cáo tổng kết đề tài khoa học cấp Bộ, Bộ GD & ĐT, Thái Nguyên, mã số B2007-TN04-04.
7. Trần Thị Chung Thủy (2010), *Nghiên cứu chế tạo, tính chất quang và điện của vật liệu tổ hợp cấu trúc nano (polymer và nano tinh thể TiO_2) dùng cho OLED*, Luận án Tiến sĩ Vật lý, Viện Vật lý và Điện tử, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Tiếng Anh

8. Abell S.J., Harris R.I., Cockayne B., Lent B. (1974), "An investigation of phase stability in the Y_2O_3 - Al_2O_3 system", *J. Mater. Sci.* Vol. **9**(4), 527.
9. Agus P., Wang W.-N., Takashi O., Lenggoro I.W., Tanabe E., Kikuo O. (2008), "High luminance YAG:Ce nanoparticles fabricated from urea added aqueous

- precursor by flame process", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. **463**, pp. 350–357.
10. Akcelrud L., (2003), "Electroluminescent polymers", *Progress in Polymer Science*, Vol. **28**, pp.875-962.
 11. Almcida R.M.,(1999), "Sol-Gel planar waveguides for integrate optics", *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. **259**, pp. 176-181.
 12. Almcida R.M., Du X.M., Barbier D., Orignac X. (1999), "Er³⁺-doped multicomponent silicate glass planar waveguides prepared by sol-gel processing", *J. Sol-Gel Sci, Technol*, Vol. **14**, pp. 209-216.
 13. Armstrong H. L. and Hancock J. (1964), "Electroluminescence of organic dielectrics", *Canadian Journal of Physics*, Vol. **42**(4), pp. 823-824.
 14. Bowen P. (2002), "Particle Size Distribution Measurement from Millimeters to Nanometers and from Rods to Platelets", *J. Disp. Sci. Tech.*, Vol. **23**, 631.
 15. Bessho, M and Shimizu, K (2012). "Latest trends in LED lighting". *Electronics and Communications in Japan*, Vol. **95** (1): 1. doi:10.1002/ecj.10394.
 16. Burroughes J. H., Bradley D. D. C, Brown A. R., Marks R. N, Mackay K., Friend R. H., Burns P. L and Holmes A. B. (1990), "Light emitting diodes based on conjugated polymers", *Nature* **347**, pp. 539-541.
 17. Carter S. A., Scott J. C. and Brock P. J. (1997), "Enhanced luminance in polymer composite light emitting devices", *Appl. Phys. Lett*, Vol. **71** (9), pp. 1145-1147.
 18. CIE, "Method of measuring and specifying color rendering properties of light sources," in CIE13.2–1995 (CIE, Vienna, Austria, 1995).
 19. Chang C.C, Pai C.L., Chen W.C., Samson A. J. (2005), "Spin coating of conjugated polymers for electronic and optoelectronic applications", *Thin Solid Films*, Vol. **479**, pp. 254-260.
 20. Chiang, C. K., Park Y. W., Heeger, A. J., Shirakawa H., Louis E. J., MacDiarmid A. G. (1977), "Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene", *Phys. Rev Lett*, Vol. **39**, pp. 1098.

21. Chípára M.; Chípára M. D. (2008), “Uv-Vis investigations on ion beam irradiated polycarbonate”, *E-Polymers*, Article Number: 145.
22. Choulis S. A., Mathai M. K., Choong V. E. (2006), “Influence of metallic nanoparticles on the performance of organic electrophosphorescence devices”, *Appl. Phys. Lett.* Vol. **88**, 213503.
23. Chung D. N, Dinh N. N, Duong P. H., Tuan C. A. and Chan T. T (2009), “White light emission from InGaN LED chip covered with MEH-PPV polymer film”, *Tuyển tập các báo cáo Hội nghị Vật lý Chất rắn và Khoa học Vật liệu Toàn Quốc lần thứ 6*, tr 332-335.
24. Chung D. N, Thao T. T., Dinh N. N, Duong P. H. (2011), “Investigation of Stability of White Light Emitting Diodes Made from $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ + MEH-PPV Hybrid Composites”, *Tuyển tập các báo cáo Hội nghị Vật lý chất rắn và Khoa học vật liệu Toàn Quốc lần thứ 7*, TPHCM, tr 184-188.
25. Chung D. N, Dinh N. N, Hui D., Duc N. D, Trung T. Q., Chípára M. (2013), “Investigation of polymeric composite films using modified TiO_2 nanoparticles for organic light emitting diodes”, *Current Nanoscience*, Vol. **9**, pp. 14 - 20. (ISI).
26. Chung D. N, Dinh N. N, Hieu D. N., Duong P. H. (2013), “Synthesis of Cerium-doped Yttrium Aluminum Garnet Nanopowder Low-Temperature Reaction Combustion Method”, *VNU Journal of Science, Mathematics and Physics*, Vol. **2**, pp. 53-60.
27. Chung D. N., Tuan L. T, Hao T. C, Hieu D. N., Dinh N. N. (2013), “Organic - inorganic Hybrid Luminescent Composite for Solid-State Lighting”, *Communications in Physics*, Vol. **23**, No. 1, pp. 57-63.
28. Commission Internationale de l’Eclairage, A Review of Chromatic Adaptation Transforms, CIE 160 (2004);
29. Cullity B. D. and ed. (1978), “Elements of X-Ray Diffraction”, *Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Reading, MA*, p. 102.

30. Cumpston B.H. and Jensen K.F. (1995), "Photo-oxidation of polymers used in electroluminescent devices", *Synth. Met.*, **73**, pp. 195-199.
31. Dinh N. N, Chung D. N, Nam N. P. H, Duong P. H. (2010), "Preparation and investigation of MEH-PPV films used for white emitting diodes", *Comm. in Phys*, Vol. **21**, No.2, pp.153-159.
32. Dinh N. N, Nam N. P. H, Chung D. N. (2011), "Investigation of Energy Transfer in a Blend of electroluminescent Conducting Polymers", *Comm. Physics*, Vol. **21**, No. 4, pp. 373 - 377.
33. Dinh N. N, Chung D. N, Duong P. H. (2012), "Characterization of Hybrid Composites of Nano YAG:Ce-CdSe/ZnS Quantum Dots and Conjugate Polymer Used for Solid State Lighting", *Inter.J.Engi & Tech (IJET)*, Vol. **2**, No. 7, pp. 1111 - 1115.
34. Dinh N. N, Chung D. N, Thao T. T., Hui D. (2012), "Study of nanostructured polymeric composites used for Organic Light Emitting Diodes and Organic Solar Cells", *Journal of Nanomaterials*, Vol. **2012**, Article ID 190290, 6 pages, 2012. doi:10.1155/2012/190290. (ISI).
35. Dinh N. N., Chi L. H., Thuy T. T. C., Thanh D. V., Nguyen T. P. (2008), "Study of Nanostructured Polymeric Composites and Hybrid Layers Used for Light-Emitting Diodes", *J. Korean Phys. Soc.* Vol. **53**, No.2, p. 802-805.
36. Hashimoto K. & Nayatani Y. (1994), "Color Visual Clarity and Feeling of Contrast", *Res. Appl.*, Vol. **19**(3), pp. 171-185.
37. Harry G. (2001), "Particle-Size Distribution, Part I - Representation of Particle Shap, Size, and Distribution", *Pharm, Tech.*, Vol. **38**.
38. Heliotis, G., Itskos, G., Murray, R., Dawson, M.□D., Watson, I.□M. and Bradley, D.□D.□C. (2006), Hybrid Inorganic/Organic Semiconductor Heterostructures with Efficient Non-Radiative Energy Transfer. *Adv. Mater.*, 18: 334–338. doi: 10.1002/adma.200501949.

39. Holen C. and Harber G. (2001), "LCD backlighting with high luminescent coloured light emitting diodes", in *Pro. Ninth International Symposium on the Science & Technology of Light source*, pp. 373-374.
40. Holton G. and Brush S.G. (2001), *Physics, the human adventure*, New Brunswick, Rutgers University Press.
41. Hung L.S. and Chen C.H., (2002), "Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices", *Materials Science and Engineering*, Vol. **R39**, pp.143–222.
42. Ian T.F., John C.C., Tsunemasa T., Ian E.A. (2005), *Proc. of SPIE* Vol. 5941
43. ISO 13320, "Particle size analysis - Laser diffraction methods - Part 1: General principles", Page 16.
44. ISO 9276-2:2001: Representation of result of particle size analysis - Part 2: Calculation of average particle sizes/diameters and moments from particle size distributions.
45. Ito, T., Shirakawa, H. and Ikeda, S. (1974), "Simultaneous polymerization and formation of polyacetylene film on the surface of concentrated soluble Ziegler-type catalyst solution", *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 12: 11–20. doi: 10.1002/pol.1974.170120102.
46. Jeong W.I., Kim S.Y., Kim J.J., Kang J.W. (2009), "Thickness dependence of PL efficiency of organic thin films", *Chemical Physics*, Vol. **355**, pp. 25-30.
47. Joshua J.A. (2011), *Synthesis and Characterization of CdSe-ZnS Core-Shell QuantumDots for Increased Quantum Yield*, Ph.D. Thesis, University of San Luis Obispo.
48. Katrin P., Tracy W., Jeremy B., and Tracy M. (2010), "Photoluminescence of Colloidal CdSe/ZnS Quantum Dots: The Critical Effect of Water Molecules", *J. Phys. Chem.*, Vol. **114**, pp. 12069–12077.
49. Kepler R. G., Beeson, P. M., Jacobs, S. J., Anderson, R. A., Sinclair, M. B., Valencia, V. S. & Cahill, P. A. (1995), "Electron and hole mobility in tris (8-hydroxyquinolinolato-N1,O8) aluminium", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. **26**, pp. 3618-3620.

50. Kim J.S, Jeon P.E, Park Y.H, Choi J.C, and Park H.L. (2004), "White-light generation through ultraviolet-emitting diode and white-emitting phosphor", *Applied Physics Letters*, **Vol. 85**, pp. 3696-3698.
51. Leger J. M. and Carter S. A., Ruhstaller B., Nothofer H. G. and Scherf U. (2003), "Thickness-dependent changes in the optical properties of PPV-and PF-based polymer light emitting diodes", *Physical Review B*, Vol. **68**, pp. 054209.
52. Li J. G., Ikegami T., Lee J. H, Mori T., Yajima Y. (2000), "Co-precipitation synthesis and sintering of yttrium aluminum garnet (YAG) powders: The effect of precipitant", *J. Euro. Cera. Soci.* Vol. **20**, 2395.
53. Li G. J., Lee H. J., Mori T. (2000), Crystal phase and sinter-ability of wet-chemically deriver YAG powders, *J. Ceram. Soc. JPN.* Vol. **108**(5) 439.
54. Lin Y. T., Zeng T. W., Lai W.Z., Chen C.W., Lin Y.Y.; Chang Y. S., Su W.F. (2006), "Efficient photoinduced charge transfer in TiO₂ nanorod/conjugated polymer hybrid materials", *Nanotechnology*, Vol. **17**, pp. 5781- 5785.
55. Lindley D. (2001), "Boltzmann's Atom", *New York: The Free Press*.
56. Liu C.J., Yu R.M., Xu Z.W, Cai J., Yan X.H, Luo X.T. (2007), "Crystallization, morphology and luminescent properties of YAG:Ce³⁺ phosphor powder prepared by polyacrylamide gel method", *Tran. Nonferrous Met. Soc. China*, **17**(5), 1093.
57. Miao C. Y., Li D. P., Liu L. F., Luo X. X., Wei K. 2004, Synthesis and luminescence properties of YAG:Ce³⁺, *Chin. J. Spec. Lab.* Vol. **3**, 563.
58. Michael V., Sanjay M., Aivaras K., Mohammad J., Michael Z., Volker H. (1999), "Low temperature synthesis of nanocrystalline Y₃Al₅O₁₂ and Ce-doped Y₃Al₅O₁₂ via different sol-gel methods", *J. Mate. Chem.* **9**, 3069.
59. Nakamura S., Mukai T. and Senoh M. (1994), "Candela-Class High-Brightness InGaN/AlGaN Double-Heterostructure Blue-Light-Emitting-Diodes". *Appl. Phys. Lett.* Vol. **64**, 1687.
60. Nakamura S. (2006), "Millennium technology prize awarded to UCSB's. la.ucsb.edu", Retrieved on March 16, 2012.

61. Nakamura S., Senoh M., Iwasa N. and Nagahama S. (1995), "High-Brightness InGaN Blue, Green and Yellow Light-Emitting Diodes with Quantum Well Structure", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. **34**, L797.
62. Neumann L., White, E.T. and Howes, T. (2003), "What does a mean size mean?", *AIChE presentation at Session 39 Characterization of Engineered particles November 16-21 San Francisco, CA*, Page 14.
63. Nizamoglu S., Zengin G., and Demira H.V. (2008), "Color-converting combinations of nanocrystal emitters for warm-white light generation with high color rendering index", *Applied Physics Letters*, Vol. **92** (3), pp. 031102-031102-3.
64. Oey C. C., Djurišić A.B., Kwong C. Y., Cheung C.H., Chan W. K., Nunzi J. M., Chui P. C. (2005), "Nanocomposite hole injection layer for organic device applications", *Thin Solid Films*, Vol. **492**, pp. 253-258.
65. Office of Energy Efficiency and Renewable Energy (2009), *Multi-Year Program Plan FY'09-FY'15 Solid-State Lighting Research and Development*, U.S. Department of Energy, English National government publication.
66. Omer, B. M. (2012), "Optical Properties of MEH-PPV and MEH-PPV/ [6,6]-Phenyl C61-butyric Acid 3-ethylthiophene Ester Thin Films", *Journal of Nano- & Electronic Physics*, Vol. 4 Issue 4, pp. 04006-1.
67. Pan Y.X., Wu M.M., Tailored Q.S. (2004), "photoluminescence of YAG:Ce phosphor through various methods", *J. Phys. Chem. Sol.* Vol. **65**, 845.
68. PDF No. 01-072-0021, ICSD No. 15328; ASTM files for crystalline structures.
69. Petrella A., Tamborra M., Cozzoli P. D., Curri M. L., Striccoli M., Cosma P., Farinola G.M., Babudri F., Naso F., Agostiano A. (2004), "TiO₂ nanocrystals - MEHPPV composite thin films as photoactive material", *Thin Solid Films*, 451/452, pp. 64-68.
70. Phillips J. M., Burrows P. E., Davis R. F., Simmons J. A., Malliaras G. G., So F., Misewich J.A., Nurmikko A. V., Smith D. L., Tsao J. Y., Kung H., Crawford M. H., Coltrin M. E., Fitzsimmons T. J., Kini A., Ashton C., Herndon B., Kitts S., Shapard L., Brittenham P. W., Vittitow M. P. (2006), *Basic Research Needs For Solid-State Lighting*, United States Office of Science.

71. Planck, M. (1914). The Theory of Heat Radiation. Masius, M. (transl.) (2nd ed.). P. Blakiston's Son & Co. OL 7154661M.
72. Satinder K.B., Verma M.(2011), "Measurement of nanoparticles by light-scattering techniques", *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. **30**, Issue 1, pp. 4–17.
73. Satoh T., Fujikawa H., and Taga Y. (2005), "Influence of indium tin oxide electrodes deposited at room temperature on the properties of organic light-emitting devices", *Applied Physics Letters*, Vol. **87**, pp. 143503.
74. Schubert E.F. (2006), *Light Emitting Diodes*, Cambridge University Press, New York.
75. Scott J. C., Kaufman J., Brock P. J., DiPietro R., Salem J., Goitia J. A. (1996), "MEH-PPV Light, Emitting Diodes: Mechanisms of Failure", *J. Appl. Phys.*, Vol. **79**, pp. 2745-2753.
76. Scurlock R. D., Wang B. J., Ogilby P. R, Sheats J. R. and Clough R. L. (1995), "Singlet oxygen as a reactive intermediate in the photodegradation of an electroluminescent polymer, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. **117**, pp. 10194-10202.
77. Servati P., Prakash S. and Nathan A. (2002), "Amorphous silicon driver circuits for organic light emitting diode displays", *J. Vac. Sci. Technol. Vol. A* **20**, 4.
78. Song J.H, Atay T., Sufei S., Hayato U., and Arto V.N. (2005), "Large Enhancement of Fluorescence Efficiency from CdSe/ZnS Quantum Dots Induced by Resonant Coupling to Spatially Controlled Surface Plasmons", *Nano Lett.*, Vol. **5**(8), pp. 1557–1561.
79. Su J., Zhang Q. L., Gu C. J., Sun D. L., Wang Z. B., Qiu H. L., Wang A. H. and Yin S. T. (2005), "Preparation and characterization of Y₃Al₅O₁₂ (YAG) nano-powder by co-precipitation method", *Mater. Res. Bull.* Vol. **40**(8) 1279.
80. Tang C.W. and Van Slike S. A. (1987), "Organic electroluminescent diodes", *Appl. Phys. Lett.* Vol. **51**, 913.
81. Tauc J., Grigorovici R. and Vancu A.(1996), "Optical properties and electronic structure of amorphous germanium", *Phys. Stat. Sol.*, Vol. **15**, pp. 627-637.

82. Ton-That C., Phillips R. M., Nguyen T. P. (2008), "Blue shift in the luminescence spectra of MEH-PPV films containing ZnO nanoparticles", *J. Lumines.*, Vol. **128**, pp. 2031-2034.
83. Tong S. H., Lu T. C. and Guo W. (2007), "Synthesis of YAG powder by alcohol-water co-precipitation method", *Mater. Lett.*, Vol. **61**(21) 4287.
84. Vaqueiro P. and Lopez-Quintela M. A. (2008), "Synthesis of yttrium aluminium garnet by the citrate gel process", *J. Mater. Chem.*, Vol. **8**(1) 161.
85. Vidya G. G., Sreelekha, Nampoore V.P.N., Prathapan S., Joseph R. (2010), "Synthesis and photophysical investigations of Poly [2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy) -1, 4-phenylenevinylene] (MEH-PPV)", International Conference on Advances in Polymer Technology, Page No. 342.
86. Wang Z. H., Gao L., Niihara K. (2000), "Synthesis of nanoscaled yttrium aluminum garnet powder by the co-precipitation method", *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. 2000, **288**, pp. 1-4.
87. Washington, DC, *The Promise of Solid State Lighting for General Illumination Light Emitting Diodes –LEDs- and Organic Light Emitting Diodes -OLEDs*, Optoelectronics Industry Development Association, http://www.netl.doe.gov/ssl/PDFs/oida_led-oled_rpt.pdf.
88. Wold, J. H. and Valberg, A. (2000). "The derivation of XYZ tristimulus spaces: A comparison of two alternative methods". *Color Research & Application* 26 (S1): S222. doi:10.1002/1520-6378(2001)26:1+<::AID-COL47>3.0.CO;2-4
89. Yamada M., Mitani T., Narukawa Y., Shioji S., Niki I., Somobe S., Deguchi K., Sano M. and Mukai T. (2002), "InGaN-Based Near-Ultraviolet and Blue-Light_Emitting Diodes with Hight External Quantum Efficiency Using a patterned Sapphire Substrate and a Mesh electrode", *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. **41**, pp. L1431-1433.

90. Yan X. H., Zheng S. S., Yu R. M., Cai J., Xu Z., Liu C. J., Luo X. T. (2008), "Preparation of YAG:Ce³⁺ phosphor by sol-gel low temperature combustion", *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, pp. 648-653.
91. Yang S. H., Nguyen T. P., Le Rendu P., Hsu C. S. (2005), "Optical and electrical properties of PPV/SiO₂ and PPV/TiO₂ composite materials", *Composites Part A: Appl. Sci. Manufact.*, Vol. **36**, pp. 509-513.
92. Yang H., Yuan L., Zhu G., Yu A., Xu H. (2009), "Luminescent properties of YAG:Ce³⁺ phosphor powders prepared by hydrothermal-homogeneous precipitation method", *Mater. Lett.*, **63**, pp. 2271 –2273
93. Yum J. H., Seo S. Y., Lee S., and Sung Y. E. (2003) "Y₃Al₅O₁₂:Ce_{0.05} Phosphor Coatings on Gallium Nitride for White Light Emitting Diodes", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. **150** -2, pp. H47-H52.
94. Yusuf M. M., Imai H., Hirashima H. (2002), "Preparation of porous titania film by modified sol-gel method and its ation to photocatalyst", *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **25**, pp. 65-74.
95. Zhang Q. U., Saito F. (2003), "Mechanochemical solid reaction of yttrium oxide with alumina leading to the synthesis of yttrium aluminum garnet", *Powder Technol.* Vol. **129**, pp. 86-91.

PHỤ LỤC

Phụ lục 1: Pattern: 00-033-0040, CAS Number: 12005-21-9

Phụ lục 2: General information of YAG:Ce

Pattern : 00-033-0040

Radiation = 1.540598

Quality : High

Al₅Y₃O₁₂

Aluminum Yttrium Oxide

Lattice : Body-centered cubic

Mol. weight = 593.62

S.G. : Ia-3d (230)

Volume [CD] = 1731.85

a = 12.00890

Dx = 4.553

Z = 8

| 2th | j | h | k | l |
|---------|-----|----|---|---|
| 18.071 | 27 | 2 | 1 | 1 |
| 20.900 | 7 | 2 | 2 | 0 |
| 27.769 | 19 | 3 | 2 | 1 |
| 29.736 | 27 | 4 | 0 | 0 |
| 33.318 | 100 | 4 | 2 | 0 |
| 35.009 | 1 | 3 | 3 | 2 |
| 36.619 | 20 | 4 | 2 | 2 |
| 38.185 | 6 | 4 | 3 | 1 |
| 41.148 | 23 | 5 | 2 | 1 |
| 42.570 | 5 | 4 | 4 | 0 |
| 46.601 | 26 | 5 | 3 | 2 |
| 47.851 | 1 | 6 | 2 | 0 |
| 49.110 | 1 | 5 | 4 | 1 |
| 51.580 | 2 | 6 | 3 | 1 |
| 52.781 | 17 | 4 | 4 | 4 |
| 53.929 | 1 | 5 | 4 | 3 |
| 55.108 | 31 | 6 | 4 | 0 |
| 56.260 | 9 | 7 | 2 | 1 |
| 57.378 | 28 | 6 | 4 | 2 |
| 60.691 | 4 | 6 | 5 | 1 |
| 61.771 | 10 | 8 | 0 | 0 |
| 62.822 | 1 | 7 | 4 | 1 |
| 63.878 | 1 | 8 | 2 | 0 |
| 64.921 | 1 | 6 | 5 | 3 |
| 65.928 | 1 | 6 | 6 | 0 |
| 66.969 | 1 | 7 | 4 | 3 |
| 69.010 | 1 | 7 | 5 | 2 |
| 70.040 | 7 | 8 | 4 | 0 |
| 72.020 | 17 | 8 | 4 | 2 |
| 73.007 | 2 | 7 | 6 | 1 |
| 73.997 | 6 | 6 | 6 | 4 |
| 74.983 | 1 | 8 | 5 | 1 |
| 76.897 | 2 | 9 | 3 | 2 |
| 77.873 | 1 | 8 | 4 | 4 |
| 78.861 | 1 | 9 | 4 | 1 |
| 79.782 | 1 | 8 | 6 | 0 |
| 80.768 | 1 | 10 | 1 | 1 |
| 81.707 | 2 | 10 | 2 | 0 |
| 82.653 | 1 | 9 | 4 | 3 |
| 84.550 | 3 | 10 | 3 | 1 |
| 86.435 | 1 | 8 | 7 | 1 |
| 87.385 | 14 | 10 | 4 | 0 |
| 88.330 | 2 | 9 | 6 | 1 |
| 89.267 | 6 | 10 | 4 | 2 |
| 90.208 | 1 | 9 | 5 | 4 |
| 92.116 | 3 | 10 | 5 | 1 |
| 93.038 | 6 | 8 | 8 | 0 |
| 95.907 | 2 | 9 | 7 | 2 |
| 96.836 | 1 | 10 | 6 | 0 |
| 97.788 | 1 | 11 | 4 | 1 |
| 98.737 | 1 | 10 | 6 | 2 |
| 99.710 | 1 | 9 | 6 | 5 |
| 100.665 | 1 | 12 | 0 | 0 |
| 101.615 | 1 | 9 | 7 | 4 |
| 102.574 | 3 | 12 | 2 | 0 |
| 103.556 | 2 | 11 | 5 | 2 |
| 104.517 | 6 | 10 | 6 | 4 |
| 105.517 | 1 | 12 | 3 | 1 |

Additional Patterns: To replace 00-008-0178 and 00-030-0051. Color: White.
Sample Preparation: Stoichiometric amounts of the constituent oxides were blended and calcined at 1650 C for two hours. After grinding, the resultant product was placed in an iridium crucible, fused in an induction heater and several single-crystal boules grown using the Czochralski technique. Sample Source or Locality: The sample was prepared at NBS, Gaithersburg, Maryland, USA. Temperature of Data Collection: Pattern taken at 298 K. Data collection flag: Ambient.

Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, volume 19, page 11 (1982)

CAS Number: 12005-21-9

Radiation : CuK α 1

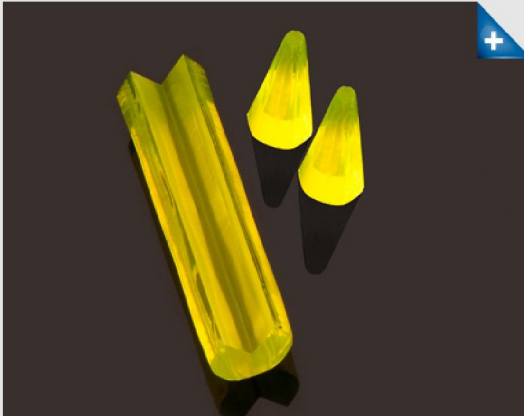
Filter : Monochromator crystal

Lambda : 1.54060

d-sp : Diffractometer

SS/FOM : F30= 89(0.0119,30)

Laser Materials Ce:YAG



General Information

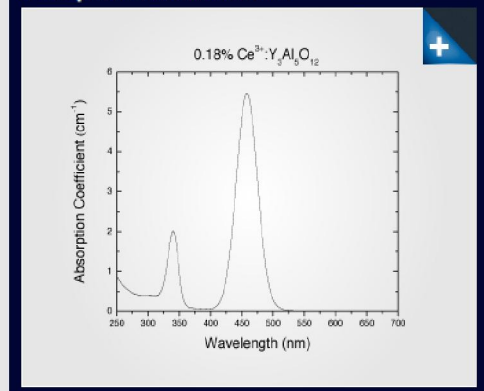
Cerium-doped YAG is commonly used as a phosphor in cathode ray tubes and white light-emitting diodes, and as a scintillator.

[Contact us](#) with your specific requirements or for availability and pricing.

Physical Properties

| | |
|--|--|
| Coefficient of Thermal Expansion | $6.14 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ |
| Thermal Diffusivity | $0.041 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-2}$ |
| Thermal Conductivity | $11.2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ |
| Specific Heat (Cp) | $0.59 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ |
| Thermal Shock Resistant | 800 W m^{-1} |
| Refractive Index @ 632.8 nm | 1.83 |
| dn/dT (Thermal Coefficient of Refractive Index) @ 1064nm | $7.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ |
| Molecular Weight | 593.7 g mol^{-1} |
| Melting Point | 1965°C |
| Density | 4.56 g cm^{-3} |
| MOHS Hardness | 8.25 |
| Young's Modulus | 335 Gpa |
| Tensile Strength | 2 Gpa |
| Crystal Structure | Cubic |
| Standard Orientation | <111> |
| Y3+ Site Symmetry | D ₂ |
| Lattice Constant | a=12.013 Å |

Absorption Coefficient Chart



Need Help? Please Call: **(406)585-3772** or Email: sales@scientificmaterials.com

Copyright© 2010 Scientific Material Corp., A FLIR System Company

© 2005 - 2010 All Images and site content are property of Scientific Materials Corp.