

**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**

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

Hà Nội – 2014

Công trình được hoàn thành tại Bộ môn Vật liệu và Linh kiện bán dẫn nano, Khoa Vật lý kỹ thuật và Công nghệ nano, trường Đại học Công nghệ, ĐHQG Hà Nội.

Người hướng dẫn khoa học: GS. TS. Nguyễn Năng Định

PGS. TS. Phạm Hồng Dương

Phản biện 1: PGS. TS. Lục Huy Hoàng

Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

Phản biện 2: PGS. TS. Phạm Thành Huy

Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

Phản biện 3: PGS. TS. Trần Hồng Nhung

Viện Vật lý, Viện Hàn lâm KH&CN VN

Luận án được bảo vệ trước Hội đồng cấp Đại học Quốc gia chấm luận án Tiến sĩ họp tại Trường Đại học Công nghệ - ĐHQG Hà Nội vào hồi 13 giờ 30 ngày 26 tháng 12 năm 2014.

Có thể tìm hiểu luận án tại:

- Thư viện Quốc gia Việt Nam
- Trung tâm Thông tin – Thư viện, Đại học Quốc gia Hà Nội.

MỞ ĐẦU

Tính cấp thiết đáp ứng nhu cầu phát triển kinh tế, xã hội của luận án

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. Chính vì vậy việc nghiên cứu và triển khai ứng dụng các nguồn chiếu sáng hiệu suất cao là rất cần thiết. Trong số nguồn chiếu sáng hiệu suất cao phải kể đến diốt phát quang vô cơ (Light emitting diode - LED) hữu cơ (OLED).

Cần thiết phải nghiên cứu, chế tạo các tổ hợp phát quang có thể ứng dụng chế tạo LED và OLED phát ánh sáng trắng với chỉ số hoàn màu cao.

Đề tài nghiên cứu chế tạo các vật liệu tổ hợp phát quang mới ứng dụng làm lớp phát quang trong OLED và LED.

Phương pháp luận và phương pháp khoa học sử dụng trong luận án

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 và khảo sát cấu trúc tinh thể, hình thái học và đặc tính điện, quang. Từ kết quả tìm được tổ hợp tối ưu.

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

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 XIX, 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 điốt phát quang bán dẫn vô cơ (LEDs), hữu cơ (OLED) hay polymer (PLED).

1. 2. Cấu tạo và nguyên lý hoạt động của LED

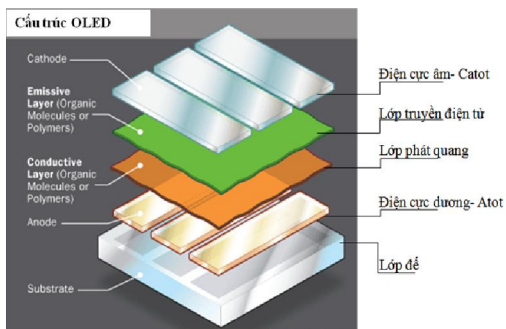
LED - Light Emitting Diode, được gọi là linh kiện phát sáng bán dẫn. Đúng như tên gọi, công nghệ LED là công nghệ chiếu sáng bằng hai điện cực với hỗ trợ của các loại vật liệu bán dẫn và công nghệ vật liệu nói chung, đặc biệt là vật liệu nano. Quy trình chế tạo đèn LED trải qua hai giai đoạn chính là chế tạo tim đèn (chip LED) trước rồi gắn với hai điện cực tạo thành bóng đèn. Hai điện cực này có độ dài khác nhau (đối với loại LED công suất thấp), chân dài là anod (điện cực dương), ngắn hơn là catod (điện cực âm). Chip LED được

làm bằng vật liệu bán dẫn bao gồm 2 loại bán dẫn n và loại bán dẫn p đặt sát nhau.

1. 3. Cấu tạo và nguyên lý hoạt động của OLED

Giống như một diode phát quang (LED), một diode phát quang hữu cơ (OLED) là một linh kiện bán dẫn thể rắn có độ dày từ 100 đến 500 nanomet. OLED có thể bao gồm hai hoặc ba lớp vật liệu hữu cơ; trong trường hợp

thiết kế ba lớp thì lớp hai và thứ ba sẽ có tác dụng truyền tải các hạt tải (điện tử và lỗ trống) nhanh hơn từ Ktốt và Anốt vào trong lớp phát sáng. Ba lớp đó vì thế gọi là lớp truyền điện tử



Hình 1. 4. Cấu tạo OLED

(electron transport layer - ETL), lớp truyền lỗ trống (hole transport layer - HTL) và lớp điện phát quang (Electroluminescence layer - EL) (Hình 1.4).

1. 4. Các đại lượng đo ánh sáng

Có nhiều đại lượng đặc trưng cho ánh sáng như Quang thông, cường độ sáng, độ chói, độ rọi, độ trung...

1. 4. 1. Quang thông, phổ năng lượng của một số nguồn sáng

Quang thông là đại lượng đặc trưng cho khả năng của nguồn bức xạ ánh sáng trong không gian. Đơn vị của quang thông là lumen, kí hiệu lm. Trong phổ ánh sáng nhìn thấy quang thông được tính theo công thức:

$$\Phi = K \int_{380}^{760} W_{\lambda} V_{\lambda} d\lambda$$

trong đó:

- V_{λ} là hàm độ nhạy tương đối của mắt theo bước sóng.
- $K = 683 \text{ lm/W}$ là hệ số chuyển đổi năng lượng sang cảm nhận thị giác.

W_{λ} là phổ năng lượng của nguồn sáng.

1. 4. 2. Nhiệt độ màu của nguồn sáng

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.

1. 4. 3. Chỉ số truyền đạt màu (CRI-Colour Rendering Index)

Chỉ số truyền đạt màu hay còn được gọi là Hệ số hoàn màu, chỉ số thể hiện 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. 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.

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). 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.

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 catốt và anốt thường được sử dụng phương pháp bốc bay nhiệt, phương pháp phún 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 như Bốc bay trong chân không, Lắng đọng pha hơi hữu cơ, In phun mực, Quay phủ li tâm.

2. 1. 3. Phương pháp chế tạo bột nano YAG:Ce³⁺

Trong luận án tôi đã sử dụng hai loại bột phát quang phosphor YAG:Ce³⁺ (YAG:Ce). Một loại thương mại và một loại tự tổng hợp. Bột nano YAG:Ce³⁺ được chế tạo bằng phương pháp sol-gel ở nhiệt độ thấp.

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 TiO₂. 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 Toluen 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.

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 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.
- Bước 2. Chế tạo tổ hợp phát quang.
- Bước 3. Chế tạo WLED.

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

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

Vật liệu sử dụng chế tạo OLED, LED được khảo sát đặc tính hấp thụ và phát quang. 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 và biết được độ rộng vùng cấm của bằng việc sử dụng phương pháp Tauc Plot. 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.

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, hệ phân tích kích thước hạt dựa trên hiện tượng tán xạ ánh sáng, LB-550 (dynamic light scattering particle size analyzer). Với các mẫu YAG:Ce tự chế tạo, 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 “Bụi nano” (BNN) để khảo sát kích thước hạt bằng hệ LB-550 cho kết quả chính xác và thuận tiện.

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

Chiều dày của lớp phát quang thứ cấp cỡ milimet. Trong luận án tôi sử dụng kính hiển vi quang học để khảo sát chiều dày của lớp màng tổ hợp phủ lên chip LED xanh dương.

2. 2. 3. 2. Phương pháp hiển vi điện tử quét phân giải cao FE-SEM

Với mục đích nghiên cứu của luận án, 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 nanô tinh thể. Trong luận, tôi sử dụng phép đo nhiễu xạ tia X để xác định cấu trúc pha tinh thể của bột phát quang YAG:Ce.

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.

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, ...

2. 6. Phương pháp khảo sát độ bền của WLED

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 chỉ 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 bền của WLED bằng hệ quả cầu tích phân là rất cần thiết và phù hợp.

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 phát quang là tỉ số giữa số photon bức xạ và số photon hấp thụ.

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. 6. Vật liệu tổ hợp sử dụng làm lớp HTL (PEDOT+ TiO_2) và lớp phát quang (MEH-PPV+ TiO_2)

a, Vật liệu tổ hợp sử dụng nano TiO_2 thương phẩm

PEDOT được hòa tan trong PSS (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 TiO_2 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.

Tương tự như tổ hợp PEDOT+ TiO_2 , tổ hợp MEH-PPV + TiO_2 cũng được chế tạo.

b, Vật liệu tổ hợp sử dụng nano TiO_2 biến tính

Phương pháp sol-gel được sử dụng để chế tạo nano TiO_2 biến tính bề mặt. Chất xúc tác là trimethylamino-N-oxide dihydrate [$(\text{CH}_3)_3\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] kết hợp axit oleic. Tiền chất (precursor) cho “Sol”

là dung dịch tetraiso-propyl orthotitanate $[Ti(iso-OC_3H_7)_4]$. 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).

Bảng 2. 1. Tỉ lệ pha trộn các chất để chuẩn bị dung dịch phân tán hạt nano TiO_2 kết hợp biến tính bề mặt.

r	Acid oleic (ml)	Precursor (ml)	H₂O (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

2. 3. 1. 7. Lĩnh kiện OLED cho chiếu sáng rắn

a, Chế tạo linh kiện

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 Trong luận án này tôi tập trung vào nghiên cứu chế tạo OLED với cấu trúc: ITO/PEDOT+ TiO_2 /MEH-PPV+ TiO_2 /Alq₃/LiF(0,5)/Al.

2. 3. 2. Vật liệu và linh kiện phát sáng vô cơ (LED)

2. 3. 2. 1. Tổng hợp YAG:Ce cấu trúc nanô bằng phương pháp sol-gel

YAG:Ce là vật liệu phát quang khá phổ biến trong chiếu sáng, có công thức hóa học là $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ (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). Trong luận án, phương pháp sol-gel được sử dụng để tổng hợp nano YAG:Ce ở nhiệt độ thấp.

2. 3. 2. 2. Chế tạo các tổ hợp phát quang cho WLED

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. 3.

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

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

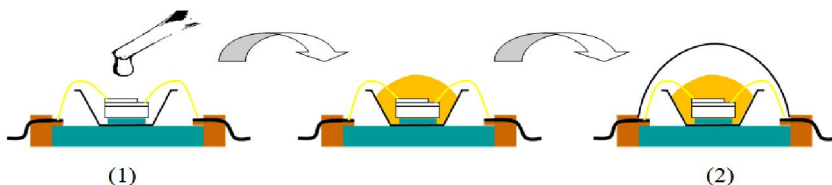
2. 3. 2. 3. Linh kiện WLED cho chiếu sáng rắn

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

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. Luận án tiến hành lắp ghép LED xanh dương từ các linh kiện đơn lẻ.

b, Chế tạo đèn WLED

Quy trình chế tạo WLED vô cơ được thực hiện theo sơ đồ.



Hình 3. 12. Quy trình đóng gói WLED vô cơ: Phủ tổ hợp phát quang (1), Gắn thấu kính (2).

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) có phổ hấp thụ ở vùng ánh sáng xanh dương và phát quang mạnh trong vùng ánh sáng màu vàng. Hình 3.1 là kết quả phổ huỳnh quang và phổ hấp thụ của MEH-PPV.

3. 1. 2. Phổ hấp thụ và huỳnh quang của màng Aluminum tris (8-hydroxyquinoline)

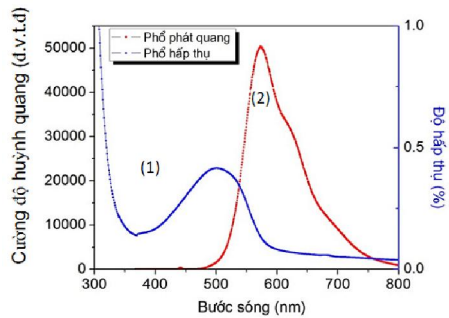
(Alq₃)

Alq₃ phát quang với ánh sáng nằm trong vùng nhạy với mắt người với bước sóng $\lambda_{em} = 530nm$.

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. Trong luận án này chúng tôi tập trung vào nghiên cứu chế tạo OLED nhằm mục đích làm nguồn sáng phẳng với sự có mặt TiO₂ trong các lớp phát quang, truyền điện tử và lỗ trống.

3. 2. Đặc trưng, tính chất của linh kiện OLED.



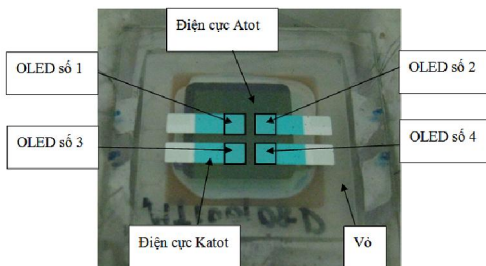
Hình 3. 1. Phổ quang huỳnh quang (2) và phổ hấp thụ (1) của màng MEH-PPV được kích thích bởi bước sóng 442 nm của laser He-Cd.

3. 2. 1. Sơ đồ mạch điện khảo sát các đặc trưng của OLED đã đóng vỏ

Bốn OLED được nuôi với điện áp thuận khoảng 6-9 V, khảo sát đặc trưng I-V, phổ điện huỳnh quang và độ ổn định theo thời gian.

3. 2. 2. Đặc trưng I-V của OLED

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



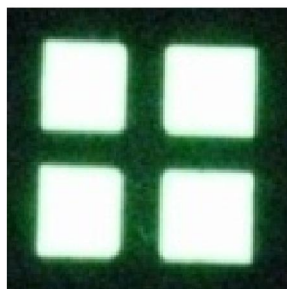
Hình 3.12. Ảnh chụp OLED đã đóng gói (mặt sau).

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 chiếu sáng rắn trong thế kỷ này.

Với cấu hình 4 OLED mắc song song, thể 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 $900\ \mu\text{A}$

3. 2. 3. Đặc trưng điện phát quang của OLED

Hình 3.12 là hình ảnh 4 OLED đã đóng gói. 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

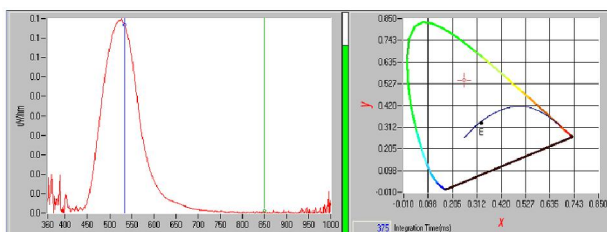


Hình 3.15. Ảnh OLED đang phát sáng (mặt trước): 4 OLED mắc song song với điện áp đặt vào 6 V.

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, chỉ số hoàn màu CRI = 43,11 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



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

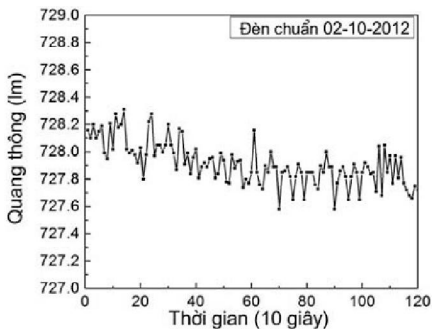
khoảng $4 \times 2 \times 2 \text{ mm}^2$ thì quang thông như vậy cũng là khá lớn. Giả sử nếu ta tăng diện tích của OLED lên cỡ 30 lần (diện tích OLED khoảng $5 \times 5 \text{ cm}$) thì quang thông đạt được có thể so sánh với LED vô cơ 1 W. Công suất quang của 4 OLED có được là 44,4 lm/W.

3. 2. 4. Độ ổn định của OLED theo thời gian

Các OLED chế tạo được khảo sát độ ổn định theo thời gian. Do điều kiện thí nghiệm và hơn nữa đây là sản phẩm OLED chế tạo thử nghiệm nên chúng tôi mới chỉ khảo sát OLED thấp sáng trong thời gian ngắn. 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 trong khoảng thời gian thấp sáng là 10 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), chỉ 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 4 OLED. 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 1,9%.



Hình 3. 18. Độ ổn định theo thời gian của quang thông 4 OLED

OLED chế tạo có nhiệt độ màu cũng khá ổn định với độ thăng giáng tương ứng trong

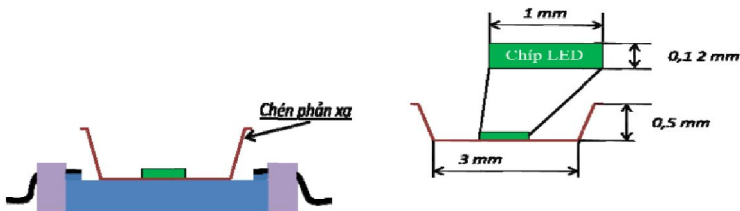
3 lần khảo sát là 2,2 %, 4,9 %, 2,9 %. Chỉ số hoàn màu có độ thăng giáng tương ứng trong các lần khảo sát 1, 2, 3 là 17 %, 15 % và 16 %.

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

Tổ hợp phát quang sau khi chế tạo được phủ trên chip LED xanh dương để tạo LED ánh sáng trắng. Độ dày của lớp phủ lên chip LED ảnh hưởng đến nhiều thông số của WLED như quang thông, chỉ số hoàn màu, hay nhiệt độ màu... Thông số độ dày của các mẫu tương



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

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.

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)

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.

4. 2. 2. Lớp phủ chứa polymer dẫn MEH-PPV

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). Việc sử dụng MEH-PPV phủ lên chip LED xanh dương là thích hợp về phương diện hấp thụ quang.

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 phong phú trong vùng khả kiến khi được kích thích bởi chip LED xanh dương

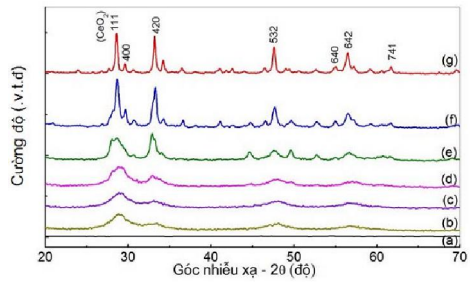
4. 2. 4. Lớp phủ chứa chấm lượng tử (QDs CdSe/ZnS)

Chấm lượng tử CdSe/ZnS có cường độ phát quang khá mạnh khi được kích thích bằng laser 442 nm.

4. 2. 5. Vật liệu phát quang YAG:Ce chế tạo (YAG:Ce CT)

4. 2. 5. 1. Cấu trúc tinh thể hình thái học

Bột phát quang YAG:Ce sau khi chế tạo (YAG:Ce CT) bằng phương pháp sol-gel nhiệt độ thấp 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.



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).

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. 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.

4. 2. 5. 2. Tính chất quang phát quang của YAG:Ce-CT

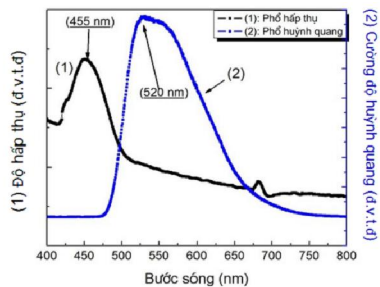
Hình 4.17 là kết quả phổ hấp thụ của YAG:Ce CT và phổ quang phát quang của YAG:Ce với bước sóng kích thích là 442 nm.

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

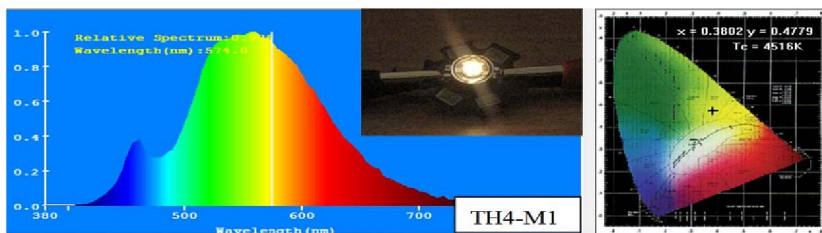
4. 3. 1. Đặc trưng WLED có cấu trúc TH 4 (YAG:Ce TM + MEH-PPV+ CdSe/ZnS/Chip LED xanh dương)

4. 3. 1. 1. Đặc trưng điện quang

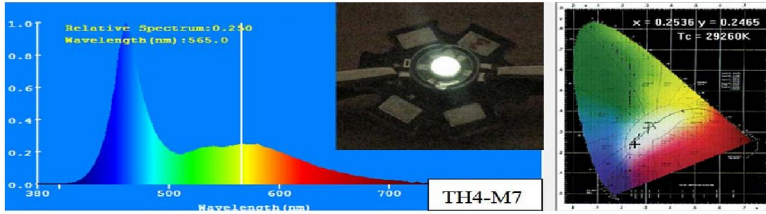
WLED chế tạo bằng việc phủ TH4 lên chip LED xanh dương. TH4 được phủ trên 7 chip LED xanh dương với các độ dày từ 0,6 đến 2,2 mm. Dưới đây là các kết quả thu được khi đo quang thông của LED chế tạo với điện áp thuận 3,5 V, dòng điện 200 mA.



Hình 4. 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.



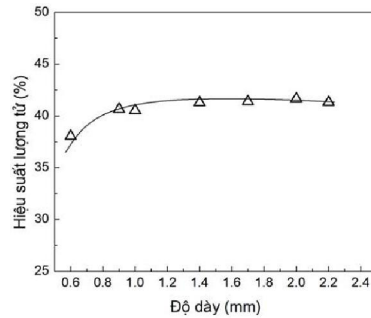
Hình 4. 46. Phân bố phổ năng lượng và tọa độ màu của WLED TH4-M1.



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

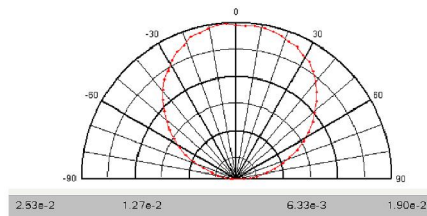
Từ các kết quả điện quang của WLED chế tạo với cấu trúc 4 ta thấy phổ của WLED được cải thiện trong vùng khả kiến. Đặc biệt thành phần huỳnh quang được mở rộng và liên tục hơn.

Luận án đã tính toán hiệu suất lượng tử của TH4 tại 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. Hiệu suất lượng tử không phụ thuộc vào độ dày màng và cho giá trị quanh 41,6%.



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

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. Hình 5. 56 là kết quả phân bố góc của WLED. Từ kết quả đồ thị phân bố góc theo bước sóng cho thấy WLED với tổ hợp TH4-M3 có độ phân bố góc khá rộng, 116,8°. Cường độ phân bố là khá đều theo các góc khác nhau. Kết quả cho thấy tổ hợp YAG:Ce, MEH-PPV và CdSe/ZnS là khá đồng nhất. Sự



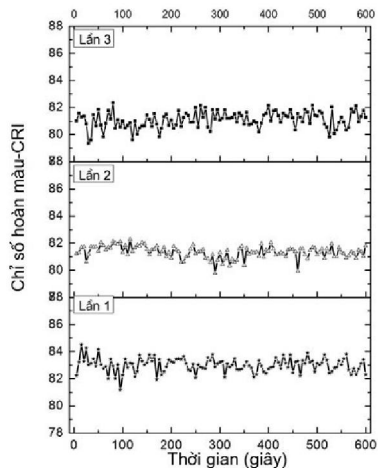
Hình 4. 56. Phân bố cường độ theo góc của WLED TH4-M3.

đồng nhất của tổ hợp còn được đánh giá qua chỉ số hoàn màu của WLED đo được tại các vị trí góc khác nhau.

4. 3. 1. 2. Độ ổn định theo thời gian

Hình 4. 58 là đồ thị mô tả độ ổn định của chỉ số hoàn màu – CRI của WLED chế tạo bằng tổ hợp 4- TH4-M6 theo thời gian. WLED 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 chỉ số hoàn màu liên tục trong 10 phút.

Từ kết quả độ ổn định của LED TH4-M6 ta thấy lần 1 chỉ 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%. 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.



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

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

ôxít 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 thể 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 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/cm^2 , công suất $44,5 \text{ lm/W}$ 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 CÁC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ

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 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ + 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 Chipara (2013), “Investigation of polymeric composite films using modified TiO₂ nanoparticles for organic light emitting diodes”, *Current Nanoscience*, **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*, **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.