

ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC CÔNG NGHỆ

===\*\*\*===

**Lê Hà Chi**

**CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT CÁC TÍNH CHẤT  
PHÁT QUANG, QUANG ĐIỆN VÀ ĐIỆN HÓA CỦA CÁC  
LỚP CHUYỂN TIẾP DỊ CHẤT CÓ CẤU TRÚC NANÔ**

**Chuyên ngành: Vật liệu và linh kiện nanô  
Mã số: Đào tạo thí điểm**

**TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ**

Hà Nội - 2012

**Công trình được hoàn thành tại:**

Trường Đại học Công nghệ - Đại học Quốc gia Hà Nội

**Người hướng dẫn khoa học:**

1. GS. TS. Nguyễn Năng Định
2. TS. Phạm Duy Long

Phản biện 1: GS.TS. Nguyễn Đức Chiến

Phản biện 2: PGS.TS. Phạm Văn Nho

Phản biện 3: PGS.TS. Nguyễn Minh Thủy

Luận án sẽ được bảo vệ trước hội đồng chấm luận án nhà nước họp tại:

Phòng 212, nhà E3, Trường Đại học Công nghệ

Vào hồi 9 giờ 00, ngày 27 tháng 6 năm 2012

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

**Lý do chọn đề tài:** Việc kết hợp các tính chất của các thành phần vô cơ và hữu cơ để thiết kế chế tạo vật liệu đã được tiến hành từ rất lâu như mực Ai Cập, gốm Trung Quốc, tranh tường thời tiền sử,... Từ những năm 1950 cho đến ngày nay, các vật liệu lai hữu cơ - vô cơ đã được thương mại hóa thành công vào các công nghệ sản xuất. Thực tế, trước đây đã có một số vật liệu lai hữu cơ - vô cơ công nghiệp nổi tiếng nhất và lâu đời nhất là các loại sơn, trong đó các thuốc nhuộm nanô vô cơ được phân tán trong các hỗn hợp hữu cơ (dung môi, chất hoạt động bề mặt,...). Tuy nhiên khái niệm “vật liệu lai” vẫn chưa được dùng đến ở thời điểm đó. Gần đây các công trình nghiên cứu liên quan đến cấu trúc lai hữu cơ - vô cơ không ngừng gia tăng cùng với sự phát triển của công nghiệp polymer. Khái niệm tổ hợp nanô “lai hữu cơ - vô cơ” xuất hiện vào những năm 80 của thế kỉ XX cùng với sự phát triển của ngành hóa học mềm, cho phép hòa trộn các thành phần vô cơ và hữu cơ ở phạm vi nanô-mét. Kể từ đó, các nghiên cứu về các tổ hợp nanô lai hữu cơ - vô cơ phát triển rất nhanh, tạo ra các vật liệu tiên tiến với giá trị phục vụ cao. Các vật liệu này là tổ hợp của các thành phần vô cơ và hữu cơ, cho nên chúng có tính đa dạng về các tính chất hóa học và vật lý, phụ thuộc vào quy trình chế tạo và thành phần vô cơ, hữu cơ trong các vật liệu một cách tinh vi. Trong tương lai, các vật liệu mới do con người tạo ra phải ngày càng nhỏ hơn, có thể tái chế, thân thiện với môi trường, độ bền cao và tiêu thụ ít năng lượng hơn. Vì vậy, việc tạo ra vật liệu lai nanô được coi như là một bước đột phá trong lĩnh vực vật liệu và linh kiện điện tử, quang xúc tác và sensor mới, các pin nhiên liệu và pin mặt trời hữu cơ,.v.v...

Như vậy, vật liệu lai nanô không chỉ là một giải pháp thiết kế các vật liệu và hợp chất mới phục vụ cho các nghiên cứu mang tính hàn lâm, mà còn có ý nghĩa ứng dụng trong thực tiễn. Đề tài luận án "*Chế tạo và khảo sát các tính chất phát quang, quang điện và điện hoá của các lớp chuyển tiếp dị chất cấu trúc nanô*" tập trung vào công nghệ chế tạo và nghiên cứu các

tính chất của các lớp chuyển tiếp dị chất giữa hai thành phần hữu cơ và vô cơ có cấu trúc nanô. Từ đó tìm ra những tính chất mới mẻ có khả năng ứng dụng của loại vật liệu này để thiết kế chế tạo ra các linh kiện điốt phát quang hữu cơ (OLED), pin mặt trời hữu cơ (OSC) và pin ion liti.

***Mục tiêu nghiên cứu:***

- Chế tạo vật liệu vô cơ cấu trúc nanô: nc-TiO<sub>2</sub>, nc-MoO<sub>3</sub>, LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>.
- Chế tạo vật liệu chứa chuyển tiếp dị chất cấu trúc nanô: POSS-PF, PF+nc-TiO<sub>2</sub>, PVK+nc-MoO<sub>3</sub>, MEH-PPV+nc-TiO<sub>2</sub> dạng hạt nanô và dạng que nanô, MEH-PPV+CNTs, LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>/carbon/PVdF.
- Nghiên cứu cấu trúc, hình thái học của vật liệu vô cơ cấu trúc nanô tự chế tạo cũng như vật liệu chứa chuyển tiếp dị chất cấu trúc nanô.
- Nghiên cứu các tính chất phát quang (quang huỳnh quang, điện huỳnh quang), quang điện và điện hóa của các lớp chuyển tiếp dị chất cấu trúc nanô. Khảo sát các yếu tố thực nghiệm ảnh hưởng lên tính chất vật liệu.
- Chế tạo thử nghiệm linh kiện quang điện tử hữu cơ (OLED, OSC) trên cơ sở vật liệu chứa chuyển tiếp dị chất cấu trúc nanô và khảo sát các đặc trưng của linh kiện.
- Chế tạo thử nghiệm linh kiện tích trữ năng lượng điện - hóa (pin ion liti) trên cơ sở vật liệu chứa chuyển tiếp dị chất cấu trúc nanô và khảo sát các đặc trưng của pin.

***Phương pháp nghiên cứu:***

- Các phương pháp công nghệ thích hợp để chế tạo các vật liệu chứa chuyển tiếp dị chất cấu trúc nanô, đó là: tổng hợp sol-gel sử dụng các chất tiền tố cầu nối polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) để tạo thành vật liệu lai hữu cơ - vô cơ POSS-PF và lắp ghép hoặc phân tán các khối nanô hoàn toàn xác định (nc-TiO<sub>2</sub>, nc-MoO<sub>3</sub>, CNTs, LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>) vào trong nền thành phần hữu cơ.
- Các phương pháp chế tạo màng mỏng như phủ trải, quay phủ li tâm, bốc bay nhiệt, bốc bay chùm tia điện tử kết hợp với xử lý nhiệt được sử dụng

để chế tạo các lớp vật liệu cho các linh kiện quang điện tử hữu cơ (OLED, OSC) và pin ion liti.

- Nghiên cứu cấu trúc, hình thái học của vật liệu bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) và ảnh hiển vi điện tử quét (FE-SEM). Nghiên cứu tính chất quang và phát quang của vật liệu bằng các phương pháp phổ tán xạ Raman, phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR), phổ hấp thụ tử ngoại – khả kiến (UV-VIS), phổ quang huỳnh quang và điện huỳnh quang.
- Khảo sát tính chất đặc trưng I-V, quang điện và điện hóa trên thiết bị điện hoá Autolab Potentiostat-PGS 30 và hệ Maccor Series 4000.

***Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của luận án:*** Đề tài: “*Chế tạo và khảo sát các tính chất phát quang, quang điện và điện hoá của các lớp chuyển tiếp dị chất cấu trúc nanô*” nhằm tập trung nghiên cứu một cách có hệ thống các lớp chuyển tiếp dị chất cấu trúc nanô xung quanh các vấn đề về các cơ chế về tính chất phát quang, quang điện và điện hoá phụ thuộc thành phần cấu trúc của vật liệu. Từ đó tìm ra những tính chất mới mẻ có khả năng ứng dụng của loại vật liệu này để chế tạo ra các linh kiện điện huỳnh quang, pin mặt trời kiểu mới, pin ion liti mà thành phần cơ bản tạo nên chúng là vật liệu chứa chuyển tiếp dị chất hữu cơ - vô cơ cấu trúc nanô.

Luận án tập trung vào các nghiên cứu cơ bản, có tính định hướng cho các ứng dụng, đẩy mạnh hướng nghiên cứu mới mẻ trong lĩnh vực khoa học và công nghệ vật liệu, linh kiện trên cơ sở các chuyển tiếp hữu cơ - vô cơ cấu trúc nanô.

***Bố cục của luận án:*** Luận án bao gồm các phần như sau:

Mở đầu

Chương 1: Tổng quan vật liệu và một số linh kiện chứa chuyển tiếp dị chất cấu trúc nanô

Chương 2: Chế tạo và khảo sát cấu trúc của các vật liệu chứa chuyển tiếp dị chất cấu trúc nanô

Chương 3: Nghiên cứu các tính chất quang và quang điện của các lớp chuyển tiếp dị chất cấu trúc nanô ứng dụng cho các linh kiện quang điện tử

Chương 4: Nghiên cứu các tính chất điện hóa của các lớp chuyển tiếp dị chất cấu trúc nanô ứng dụng cho pin ion liti

Kết luận

Tài liệu tham khảo

Danh mục các công trình khoa học

Các kết quả chính của luận án đã được công bố trong 11 bài báo trên các tạp chí, hội nghị khoa học chuyên ngành trong nước và quốc tế.

## **Chương 1.**

### **TỔNG QUAN VẬT LIỆU VÀ MỘT SỐ LINH KIỆN CHỨA CHUYỂN TIẾP DỊ CHẤT CẤU TRÚC NANÔ**

#### **1.1. Vật liệu chứa chuyển tiếp dị chất cấu trúc nanô**

Vật liệu lai hữu cơ - vô cơ cấu trúc nanô (viết tắt là vật liệu lai nanô) là dạng vật liệu tổ hợp của hai thành phần hữu cơ và vô cơ mà ít nhất có 1 thành phần trong đó có cấu trúc nanô (kích thước nằm trong khoảng Å đến vài trăm nm). Sự kết hợp giữa vật liệu hữu cơ và vô cơ cấu trúc nanô thường gặp dưới hai dạng:

- + Chuyển tiếp dị chất lớp kép trong đó vật liệu hữu cơ tiếp giáp với vật liệu vô cơ cấu trúc nanô dạng lớp.
- + Chuyển tiếp dị chất khối trong đó vật liệu vô cơ cấu trúc nanô được phân tán trong nền vật liệu hữu cơ.

#### **1.2. Các linh kiện quang - điện chứa chuyển tiếp dị chất nanô**

##### **1.2.1. Điốt phát quang hữu cơ (OLED)**

OLED đơn lớp bao gồm một lớp màng polymer được kẹp giữa hai điện cực, điện cực catốt là các kim loại có công thoát thấp và điện cực anốt có công thoát cao là các điện cực dẫn điện trong suốt. Cấu trúc đơn lớp gặp những khó khăn sau: khó cân bằng sự tiêm hai loại hạt tải trên một khoảng điện thế hợp lý, ôxy và các kim loại khuếch tán vào lớp phát quang

(EML) do điện trường đặt vào để linh kiện phát sáng làm phá huỷ lớp màng hữu cơ và tạo ra các tâm dập tắt điện huỳnh quang. Các cách để nâng cao hiệu suất phát quang và tuổi thọ cho OLED:

- Thiết kế các linh kiện đa lớp ngoài lớp phát quang (EML) còn có các lớp truyền lỗ trống (HTL) và lớp truyền điện tử (ETL).
- Sử dụng vật liệu lai nanô kết hợp giữa các polyme phát quang và các nanô tinh thể vô cơ.

### **1.2.2. Pin mặt trời hữu cơ (OSC)**

Khi chiếu ánh sáng có năng lượng thích hợp lên pin mặt trời hữu cơ, chất bán dẫn hữu cơ hấp thụ ánh sáng, tạo thành cặp điện tử và lỗ trống (e - h). Các exciton này cần phải được tách ra trước khi các điện tích dịch chuyển qua màng và tích tụ tại các điện cực. Tuy nhiên phạm vi khuếch tán hẹp của các exciton (thông thường là khoảng 10 – 20 nm) so với độ dày màng cần thiết để hấp thụ được phần lớn ánh sáng (thông thường > 100 nm) làm cho hiệu suất chuyển hóa của pin mặt trời hữu cơ thường thấp. Để khắc phục nhược điểm trên có thể sử dụng những hạt nanô vô cơ đóng vai trò làm những tâm hoạt động quang - điện, tại mặt biên tiếp giáp giữa các hạt nanô vô cơ với bán dẫn hữu cơ sẽ xảy ra sự phân tách exciton hình thành các hạt tải điện tại đó, dẫn đến làm tăng hiệu suất chuyển hóa của pin mặt trời lai hữu cơ - vô cơ cấu trúc nanô.

### **1.3. Pin ion liti**

Pin ion liti bao gồm các pin sử dụng các hợp chất có thể tiêm/thoát liti vào vật liệu làm điện cực dương (catốt) hoặc âm (anốt). Khi pin hoạt động (phóng – nạp), các ion liti ( $\text{Li}^+$ ) tiêm vào /thoát ra khỏi các điện cực catốt và anốt một cách thuận nghịch. Hóa học của vật liệu nanô là rất quan trọng cho các nghiên cứu trong tương lai của pin ion liti nạp lại.

Vì vậy, việc tìm hiểu sâu hơn về các chuyển tiếp dị chất trong vật liệu lai hữu cơ - vô cơ cấu trúc nanô cho phép gia tăng các hiểu biết về nhóm vật liệu này, từ đó có thể cải tiến cách chế tạo, cấu trúc của các linh kiện nhằm đạt được các tính chất mong muốn, có hiệu suất cao hơn và giá thành rẻ hơn.

## Chương 2.

# CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT CẤU TRÚC CỦA CÁC VẬT LIỆU CHỨA CHUYỂN TIẾP DỊ CHẤT CẤU TRÚC NANÔ

### 2.1. Công nghệ chế tạo và các kỹ thuật phân tích cấu trúc, hình thái học

Tùy thuộc vào các mục đích sử dụng, bản chất của biên tiếp xúc dị chất giữa các thành phần hữu cơ và vô cơ mà người ta lựa chọn các phương pháp hóa học phù hợp để tổng hợp vật liệu lai. Các phương pháp chúng tôi đã sử dụng trong luận án bao gồm tổng hợp sol-gel sử dụng các chất tiền tố cầu nối polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) để tạo thành vật liệu lai hữu cơ - vô cơ phân tử đồng nhất POSS-PF và lắp ghép hoặc phân tán các khối nanô hoàn toàn xác định (nc-TiO<sub>2</sub>, nc-MoO<sub>3</sub>, CNTs,...) vào trong nền thành phần hữu cơ MEH-PPV, PVK,... Các phương pháp được sử dụng để nghiên cứu cấu trúc, hình thái học và tính chất của vật liệu là phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) và ảnh hiển vi điện tử quét (FE-SEM), phương pháp phổ tán xạ Raman, phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR).

### 2.2. Thực nghiệm chế tạo và khảo sát cấu trúc của vật liệu chứa chuyển tiếp dị chất nanô ứng dụng cho các linh kiện quang điện tử

#### 2.2.1. Chế tạo và khảo sát cấu trúc của vật liệu POSS-PF

Để tạo thành vật liệu lai hữu cơ - vô cơ phân tử đồng nhất POSS-PF chúng tôi đã tổng hợp sol-gel sử dụng các chất tiền tố cầu nối polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) trộn vào polymer polyfluorene PF (tỉ lệ 4% theo khối lượng).

Các kết quả nghiên cứu phổ tán xạ Raman của vật liệu lai POSS-PF và phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) cho thấy cấu trúc phân tử của polymer PF không có thay đổi nào đáng kể khi kết hợp với POSS. Các vùng hấp thụ Si-O-Si và Si-C thường nằm trong khoảng 1000-1080 cm<sup>-1</sup> và tại 1074 cm<sup>-1</sup> đã không quan sát thấy. Trái lại, chúng tôi đã quan sát thấy vùng Si-CH<sub>3</sub> tại 1253 cm<sup>-1</sup>, điều đó chứng tỏ rằng POSS-PF được liên kết với nhau thông qua các nhóm methyl.



### **2.2.2. Chế tạo và khảo sát cấu trúc vật liệu PVK+nc-MoO<sub>3</sub>**

Vật liệu màng MoO<sub>3</sub> được chế tạo trên đế Mo bằng phương pháp ủ nhiệt ở 300°C, 450°C, 600°C trong 2 giờ và 800°C trong 30 phút. Mẫu oxy hóa tại 450°C cho kết quả tốt hơn cả màng nhận được có bề mặt tương đối đồng đều, mịn và có màu đen xám. Sau đó phủ ly tâm dung dịch PVK trong cloroform lên trên lớp màng MoO<sub>3</sub> oxy hóa nhiệt từ đế kim loại Mo vừa chế tạo được. Sau khi để khô trong khoảng 15 phút, mẫu được cho vào lò chân không ủ nhiệt dưới áp suất  $1 \times 10^{-3}$  Torr tại nhiệt độ 100°C trong 1 giờ nhằm loại bỏ hết dung môi và kết dính 2 lớp vật liệu với nhau.

Phân tích ảnh SEM cho thấy, bề mặt của màng thể hiện cấu trúc xốp rất rõ ràng, các hạt có hình hạt đậu với kích thước trong khoảng 15 x 40 (nm).

### **2.2.3. Chế tạo và khảo sát cấu trúc vật liệu MEH-PPV+nc-TiO<sub>2</sub>**

#### **2.2.3.1. Chế tạo vật liệu MEH-PPV+nc-TiO<sub>2</sub> với cấu trúc chuyển tiếp**

**dị chất khối** Vật liệu lai MEH-PPV+nc-TiO<sub>2</sub> nhận được bằng cách phân tán bột nanô TiO<sub>2</sub> kích thước 5 nm (Aldrich, USA) với các tỉ lệ khác nhau (10, 25 và 50% theo khối lượng so với MEH-PPV) trong dung dịch MEH-PPV.

Ảnh FE-SEM cho thấy các hạt nanô TiO<sub>2</sub> có kích thước đồng đều được bao phủ bởi MEH-PPV và có xu hướng tụ đám khi tỉ lệ của nc-TiO<sub>2</sub> càng tăng.

#### **2.2.3.2. Chế tạo vật liệu MEH-PPV+nc-TiO<sub>2</sub> với cấu trúc chuyển tiếp**

**dị chất lớp kép** Trước tiên màng Ti kim loại được lắng đọng trên các đế bằng kỹ thuật bốc bay chùm tia điện tử. Tiếp theo màng Ti kim loại được đưa vào ủ nhiệt trong không khí ở 300°C, 450°C, 750°C trong 8 giờ nhằm oxy hóa lớp màng Ti thành lớp màng TiO<sub>2</sub>. Sau đó, dung dịch MEH-PPV hòa tan trong cloroform được phủ ly tâm lên trên lớp màng TiO<sub>2</sub> oxy hóa nhiệt vừa chế tạo được. Sau khi để khô trong khoảng 15 phút, mẫu được

cho vào lò chân không ủ nhiệt dưới áp suất  $1 \times 10^{-3}$  Torr tại nhiệt độ  $100^\circ\text{C}$  trong 1 giờ nhằm loại bỏ hết dung môi và kết dính 2 lớp vật liệu với nhau. Ảnh FE-SEM bề mặt (a) và mặt cắt (b) của màng  $\text{TiO}_2$  cho thấy rằng tại nhiệt độ ủ thấp ( $300^\circ\text{C}$ ), màng có cấu trúc hạt với kích thước đồng đều và vào khoảng dưới 10 nm. Ở nhiệt độ ủ ở  $450^\circ\text{C}$  bề mặt màng gồm các hạt có cùng hình dạng và kích thước vào khoảng  $15 \div 30$  nm, chiều dài của chúng vào khoảng  $100 \div 300$  nm. Khi nhiệt độ ủ tăng lên đến  $750^\circ\text{C}$  cả ảnh bề mặt cũng như mặt cắt đều cho thấy có sự lớn lên rõ rệt của kích thước hạt và chiều dài của các hạt chiếm hết chiều dày của màng và độ rộng của chúng vào khoảng  $50 \div 100$  nm.

Phân tích giản đồ nhiễu xạ tia X của màng  $\text{TiO}_2$  nhận được sau khi ủ ở các nhiệt độ khác nhau, ta nhận thấy rằng tại nhiệt độ ủ ở  $450^\circ\text{C}$  màng  $\text{TiO}_2$  tồn tại ở pha anatase còn tại  $750^\circ\text{C}$ , màng  $\text{TiO}_2$  chuyển hoàn toàn sang pha rutil và các vạch phổ bị thu hẹp lại.

#### **2.2.4. Chế tạo và khảo sát cấu trúc vật liệu MEH-PPV+CNTs**

Vật liệu lai MEH-PPV+CNTs nhận được bằng cách phân tán bột CNTs với các tỉ lệ khác nhau (10, 25 và 50% theo khối lượng) trong dung dịch MEH-PPV trong dung môi chloroform bằng cách khuấy từ và rung siêu âm trong 5 giờ. Quan sát ảnh FE-SEM của màng mỏng vật liệu lai MEH-PPV+CNTs với cấu trúc chuyển tiếp dị chất khối ở thang đo nanô-mét, ta thấy các ống nanô có kích thước đường kính ống cỡ 10-20 nm, độ dài 1 - 2  $\mu\text{m}$  được bao phủ trong MEH-PPV và có xu hướng tụ đám khi tỉ lệ của CNTs càng tăng.

### **2.3. Thực nghiệm chế tạo và khảo sát cấu trúc vật liệu spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ứng dụng cho pin ion Liti**

#### **2.3.1. Thực nghiệm chế tạo vật liệu spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$**

Dưới đây chúng tôi trình bày một số phương pháp khác nhau đã được thực hiện để chế tạo vật liệu điện cực dương spinel  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$

*Bảng 1. Các phương pháp chế tạo vật liệu spinel  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ .*

<b>Tên mẫu</b>	<b>Phương pháp chế tạo</b>
SS-800	Tổng hợp pha rắn ( $800^\circ\text{C}/20\text{h}$ )
CS-800	Tổng hợp đốt cháy + carbon ( $800^\circ\text{C}/20\text{h}$ )
WeC-800	Tổng hợp hóa ướt ( $800^\circ\text{C}/20\text{h}$ )
SG-AA-500	Sol-gel (ascrobic acid, $500^\circ\text{C}/10\text{h}$ )
SG-AA-800	Sol-gel (ascrobic acid, $800^\circ\text{C}/20\text{h}$ )
SG-RF-800	Sol-gel (resorcinol+formaldehyde, $800^\circ\text{C}/20\text{h}$ )

### **2.3.2. Phân tích cấu trúc tinh thể**

Quan sát các phổ nhiễu xạ tia X ta thấy cả 6 mẫu chế tạo theo các phương pháp khác nhau đều có thành phần chính là spinel  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (cF56). Tuy nhiên, các mẫu chế tạo theo phương pháp phản ứng pha rắn (SS-800), tổng hợp đốt cháy (CS-800) và tổng hợp hóa ướt (WeC-800) vẫn thấy xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ của thành phần  $\text{Ni}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$  (cF8) với hàm lượng rất nhỏ. Kích thước tinh thể học của thành phần spinel  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (cF56) cũng thay đổi theo từng phương pháp và đều lớn hơn 150 nm khi ủ ở nhiệt độ  $800^\circ\text{C}$ , trong đó lớn nhất là 272 nm với mẫu SG-AA-800 và nhỏ nhất là mẫu sol-gel SG-AA-500 vào khoảng 37 nm.

### **2.3.3. Phân tích hình thái học**

Phân tích các ảnh SEM của sáu mẫu đã chế tạo bằng các phương pháp khác nhau cho thấy mẫu SS-800 có hình thái học không đồng nhất, vật liệu tạo thành bao gồm những hạt nhỏ bao xung quanh những đám lớn kích thước micro. Hình thái học của hai mẫu WeC-800 và CS-800 cho thấy có độ đồng đều tốt hơn. Đặc biệt, riêng mẫu SS-RF-800 cho thấy có những đám đa tinh thể rất lớn và đặc chắc.

### **2.3.4. Thục nghiệm chế tạo tổ hợp vật liệu điện cực dương $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{carbon}/\text{PVdF}$**

Hỗn hợp 80% vật liệu  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ , 10% PVdF và 10% SuperP carbon được trộn lẫn trong dung môi N-methylpyrrolidinone (NMP), khuấy từ cho đến khi tạo thành một hỗn hợp dạng sệt đồng nhất. Sau đó, hỗn hợp dạng sệt nói trên được phủ trải lên trên một tấm góp dòng Al rồi sấy khô ở  $60^\circ\text{C}$  trong không khí. Sau đó được cắt thành hình tròn với đường kính 10 mm và sấy khô trong chân không ở  $90^\circ\text{C}$  trong 5 giờ nhằm loại bỏ hết lượng vết nước và dung môi NMP.

### **Chương 3.**

## **NGHIÊN CỨU CÁC TÍNH CHẤT QUANG VÀ QUANG ĐIỆN CỦA CÁC LỚP CHUYỂN TIẾP DỊ CHẤT CẤU TRÚC NANÔ ỨNG DỤNG CHO CÁC LINH KIỆN QUANG ĐIỆN TỬ**

### **3.1. Các kĩ thuật đo đặc tính chất quang và quang điện**

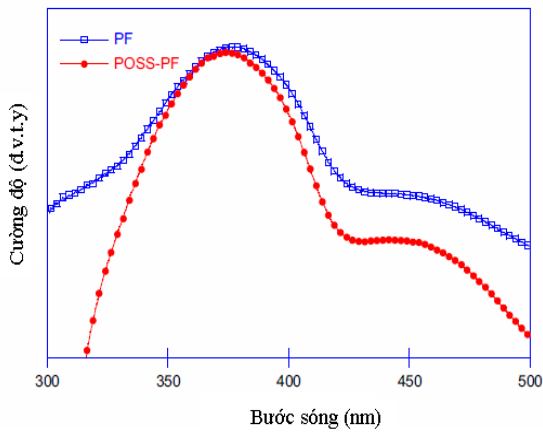
Các phép đo phổ hấp thụ, phổ quang huỳnh quang và điện huỳnh quang đã được tiến hành để nghiên cứu các tính chất của vật liệu và linh kiện quang điện tử (OLED và OSC) có chứa các chuyển tiếp dị chất cấu trúc nanô.

Các phép đo đặc tuyến IV của các linh kiện quang điện tử được tiến hành trên hệ AutoLab. PGS - 30 tại Phòng Vật liệu và Linh kiện năng lượng, Viện KHV, Viện KH&CN Việt Nam. Để đo các tính chất quang điện chúng tôi ghép nối hệ đo với thiết bị chiếu sáng là đèn Halogen có công suất  $P_{in} = 50 \text{ mW/cm}^2$ .

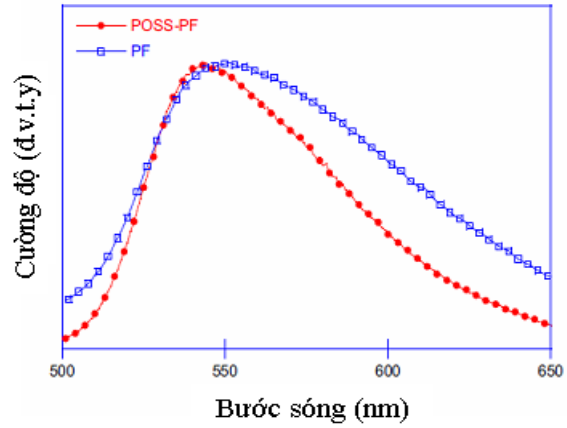
### **3.2. Các tính chất quang và điện huỳnh quang của vật liệu POSS-PF**

#### **3.2.1. Các tính chất quang của vật liệu POSS-PF**

So sánh các phổ tử ngoại – khả kiến (UV-vis) (hình 3.4) và phổ quang huỳnh quang (hình 3.5) của màng mỏng PF và POSS-PF chúng tôi thấy rằng có sự thu hẹp phổ đối với mẫu vật liệu lai POSS-PF. Chúng tôi cho rằng có khả năng là do sự giảm năng lượng liên kết exciton.

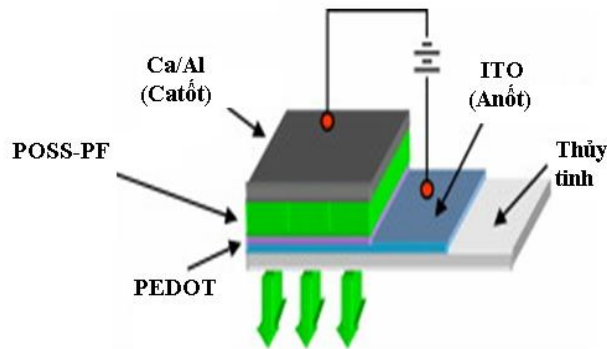


Hình 2. Phổ hấp thụ UV-vis của màng mỏng PF và POSS-PF.



Hình 3. Phổ quang huỳnh quang của màng mỏng PF và POSS-PF.

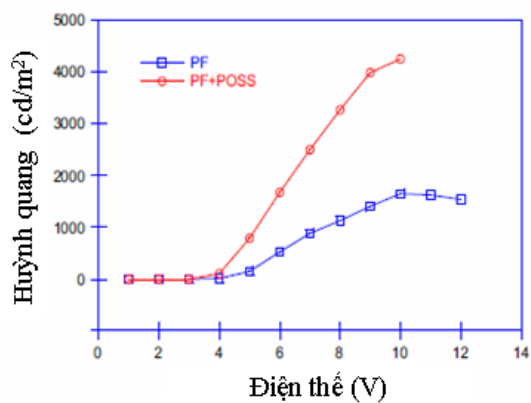
### 3.2.2. Các đặc tuyến của linh kiện điện huỳnh quang POSS-PF



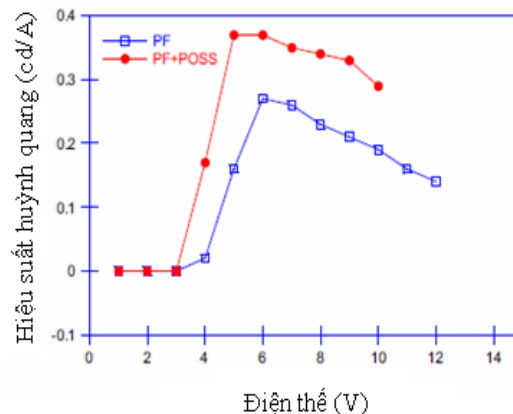
Hình 4. Cấu trúc linh kiện điện huỳnh quang lai ITO//PEDOT//POSS-PF//Ca/Al.

So sánh đặc tuyến I-V của hai loại linh kiện có thể nhận thấy, điện áp mở (điện áp hoạt động) của điốt tổ hợp POSS-PF ( $\sim 3V$ ) nhỏ hơn so với điện áp mở của điốt PF ( $\sim 4V$ ). Mặt khác, mật độ dòng của chúng cũng cao hơn tại điện áp cao hơn. Đó là do, tiếp xúc giữa điện cực và vật liệu lai tốt hơn, tạo ra tiếp xúc Ohmic với điện cực và các lỗ hỏng thường gặp ở màng mỏng polymer thuần khiết (bẫy hạt tải) được lấp đầy bởi thành phần vô cơ POSS, cho nên đã giảm thiểu các bẫy hạt tải trong vật liệu tổ hợp POSS-PF.

**3.2.2.3. Đặc tuyến huỳnh quang - điện thế (L-V) và hiệu suất phát quang** Các kết quả nghiên cứu điốt điện huỳnh quang lai POSS-PF (hình 3.10 và hình 3.11) cho thấy việc thêm vật liệu vô cơ POSS vào nền vật liệu bán dẫn hữu cơ polyme PF sẽ làm tăng hiệu suất phát quang của linh kiện lai ( $0,36 \text{ cd/A}$ ) lên so với linh kiện polyme PF thuần ( $0,26 \text{ cd/A}$ ).



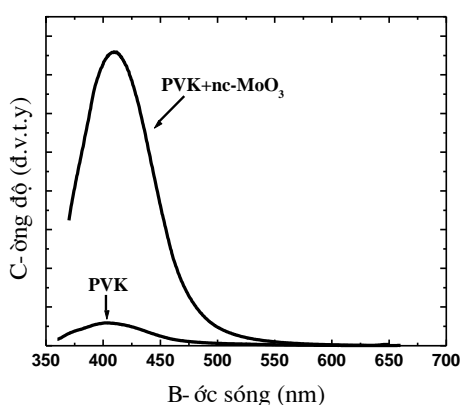
Hình 5. Đặc trưng L-V của các điốt ITO/PEDOT/PF/Ca/Al và ITO/PEDOT/POSS-PF/Ca/Al



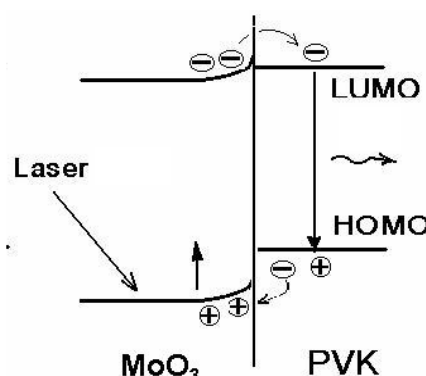
Hình 6. Đặc trưng hiệu suất huỳnh quang - điện thế của các điốt PF thuần và POSS-PF.

### 3.3. Các tính chất quang và điện của vật liệu PVK+nc-MoO<sub>3</sub>

Hiệu ứng quang huỳnh quang tăng cường trong vật liệu lai PVK+nc-MoO<sub>3</sub> cũng đã thể hiện rất rõ rệt (hình 3.12), cường độ phát xạ quang huỳnh quang tăng lên gấp hơn 12,5 lần so với vật liệu PVK thuần. Cơ chế của hiệu ứng quang huỳnh quang tăng cường có thể được giải thích như sau (hình 3.13): Khi được chiếu bởi chùm tia laser có năng lượng lớn hơn năng lượng vùng cấm của ôxít thì điện tử từ vùng hoá trị đã nhảy lên vùng dẫn tạo ra điện tử kích thích và lỗ trống ở vùng hoá trị. Đồng thời hàng rào Schottky trên các biên tiếp xúc cũng được hạ thấp xuống, đến mức đủ để các điện và lỗ trống vừa sinh ra có thể khuếch tán vào vùng LUMO và HOMO của PVK, làm giàu các cặp điện tử - lỗ trống trong polymer. Do số lượng exciton nhiều lên đáng kể, cho nên cường độ huỳnh quang cũng tăng lên gấp nhiều lần.



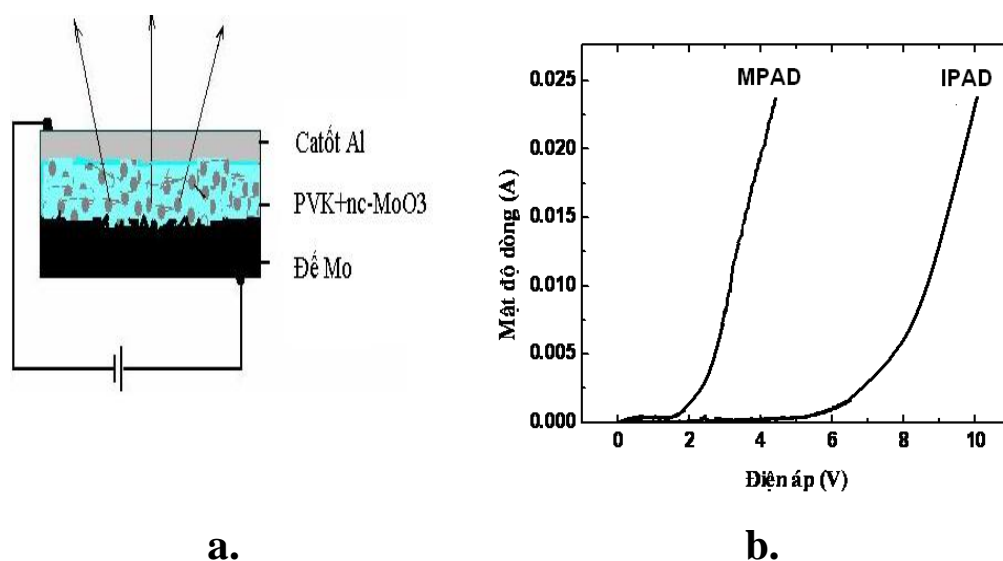
Hình 7. Phổ quang huỳnh quang giữa vật liệu PVK thuần và vật liệu lai cấu trúc nanô PVK + nc-MoO<sub>3</sub>.



Hình 8. Mô hình giải thích cơ chế của hiệu ứng tăng cường quang huỳnh quang của vật liệu PVK+nc-MoO<sub>3</sub>

- **Linh kiện OLED, đặc tuyến dòng - thế (I-V)**

So sánh đặc tuyến I-V của OLED có lớp phát quang là vật liệu lai PVK+nc-MoO<sub>3</sub> với cấu trúc Mo/nc-MoO<sub>3</sub>/PNM/Al (gọi tắt là MPAD) (hình 3.14 a) và OLED có lớp PVK thuần nhất (IPAD) như trên hình 3.14 (b) có thể nhận thấy điện áp mở (điện áp hoạt động) của điốt MPAD (bằng 1,8V) nhỏ hơn hẳn so với điện áp mở của điốt IPAD (bằng 5V). Giá trị dòng dò của điốt MPAD cũng xấp xỉ bằng không, khi điện thế nhỏ hơn thế ngưỡng. Điều này chứng tỏ vật liệu lai cấu trúc nanô PVK + nc-MoO<sub>3</sub> có ưu điểm nổi trội hơn hẳn vật liệu PVK thuần.



Hình 9. Sơ đồ cấu tạo OLED phát xạ ngược (a) và đồ thị so sánh đặc trưng I-V giữa vật liệu PVK thuần và vật liệu lai PVK + nc-MoO<sub>3</sub> (b).

### 3.4. Tính chất quang và quang điện của vật liệu MEH-PPV+nc-TiO<sub>2</sub>

#### 3.4.1. Tính chất quang của vật liệu MEH-PPV+nc-TiO<sub>2</sub> cấu trúc chuyển tiếp dị chất khối

##### 3.4.1.1. Phổ hấp thụ UV-vis

Phổ hấp thụ tử ngoại – khả kiến (UV-vis) của vật liệu polymer MEH-PPV thuần và vật liệu lai cấu trúc nanô MEH-PPV+nc-TiO<sub>2</sub> với các tỉ lệ nc-TiO<sub>2</sub> khác nhau (10%, 25% và 50% khối lượng) cho thấy có sự mở rộng và dịch đỉnh phổ về phía bước sóng ngắn thể hiện mạnh nhất ở mẫu MEH-PPV: nc-TiO<sub>2</sub> (50%). Hiện tượng này có thể được giải thích là do các hạt

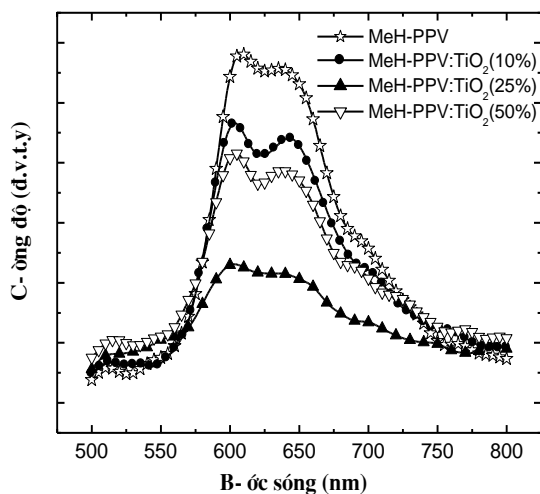
nanô tinh thể  $\text{TiO}_2$  đã cắt ngắn chiều dài kết hợp (conjugation length) của polymer, dẫn đến khe năng lượng giữa LUMO và HOMO mở rộng.

### 3.4.1.2. Phổ quang huỳnh quang

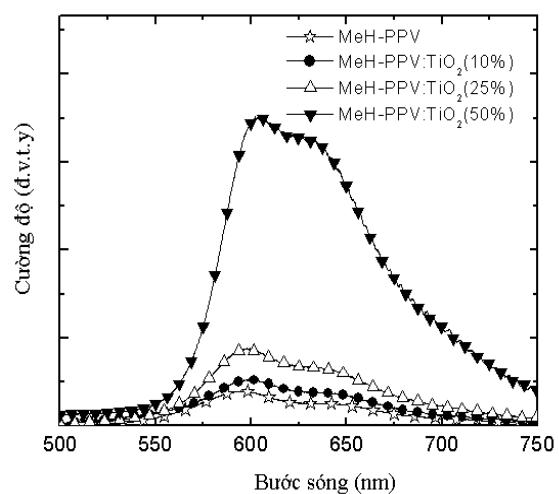
(a) **Hiệu ứng dập tắt quang huỳnh quang:** Phổ quang huỳnh quang sử dụng bước sóng kích thích ở 470 nm của vật liệu polymer MEH-PPV thuần và vật liệu lai cấu trúc nanô MEH-PPV+nc- $\text{TiO}_2$  với các tỉ lệ nc- $\text{TiO}_2$  khác nhau (10%, 25% và 50% khối lượng) thể hiện hiệu ứng dập tắt quang huỳnh quang được trình bày trên hình 3.16.

### (b) Hiệu ứng tăng cường quang huỳnh quang

Với việc kích thích bằng chùm tia laser He-Cd bước sóng ngắn (325 nm), cường độ quang huỳnh quang tăng cường đối với vật liệu lai nanô (MEH-PPV+nc- $\text{TiO}_2$ ) tăng khi hàm lượng nanô  $\text{TiO}_2$  tăng (từ 10% đến 50%) (hình 3.17).



Hình 10. Phổ PL của màng mỏng MEH-PPV và MEH-PPV+nc- $\text{TiO}_2$ , bước sóng kích thích 470 nm.

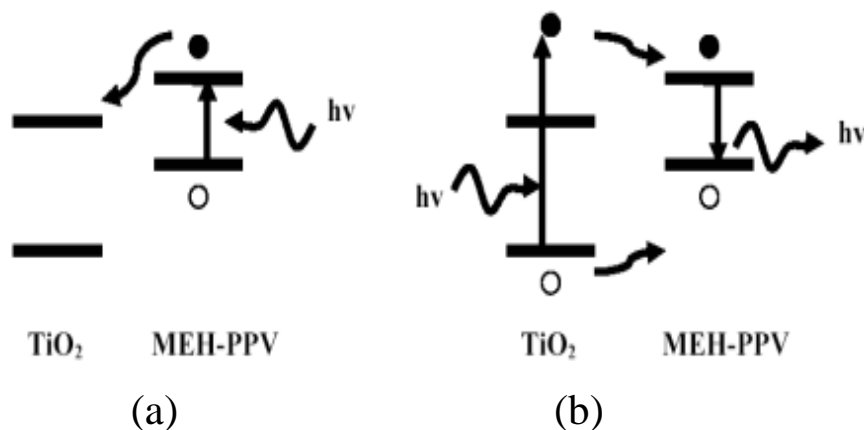


Hình 11. Phổ PL của màng mỏng MEH-PPV và MEH-PPV+nc- $\text{TiO}_2$ , bước sóng kích thích 325 nm.

Cơ chế của hiệu ứng dập tắt và tăng cường quang huỳnh quang được giải thích dựa trên giản đồ năng lượng vùng cấm trên biên chuyển tiếp dị chất



(xem hình 3.18): Khi chúng được kích thích bởi chùm photon ( $\lambda_{ex}=470$  nm) trong MEH-PPV hình thành các cặp điện tử - lỗ trống (exciton). Vì mức  $E_c$  của  $TiO_2$  thấp hơn mức LUMO của MEH-PPV, tại chuyển tiếp MEH-PPV/ $TiO_2$  điện tử sinh ra từ kích thích trên truyền sang  $TiO_2$ , lỗ trống thì chuyển động ngược hướng. Đó là hiện tượng tách hạt tải nhờ chuyển tiếp dị chất gây nên hiệu ứng dập tắt huỳnh quang. Ngược lại, khi được kích thích bằng nguồn laser ( $\lambda_{ex} = 325$  nm) năng lượng lớn hơn độ rộng vùng cấm của  $TiO_2$  ( $E_{ex} > E_g$ ), trong polymer sinh ra các cặp điện tử - lỗ trống (exciton), mặt khác  $TiO_2$  cũng bị kích thích tạo ra thêm các cặp exciton. Chúng khuếch tán vào mức LUMO và HOMO của polymer dẫn đến hiện tượng tăng cường quang huỳnh quang ở tổ hợp lai MEH-PPV+nc- $TiO_2$ .



Hình 12. Mô hình giải thích cơ chế của hiệu ứng dập tắt (a) và tăng cường quang huỳnh quang (b) của vật liệu MEH-PPV+nc- $TiO_2$

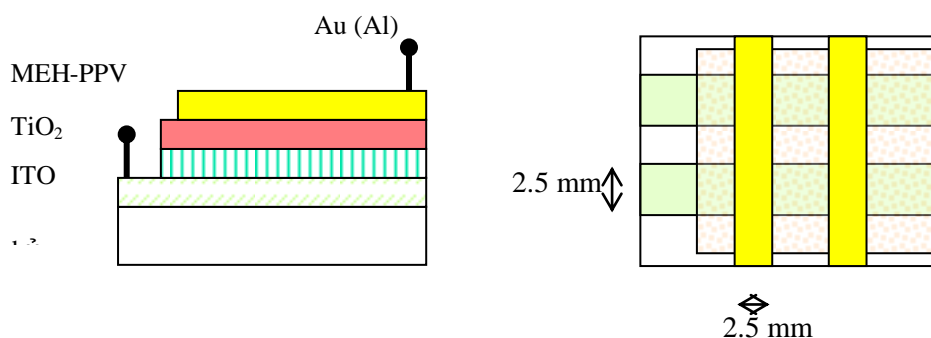
### 3.4.2. Tính chất quang điện của vật liệu MEH-PPV+nc- $TiO_2$ với cấu trúc chuyển tiếp dị chất khối hạt nano

Để khảo sát các đặc tuyến IV chúng tôi chế tạo các linh kiện với cấu trúc chuyển tiếp dị chất khối ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV+nc- $TiO_2$ /Al. Từ đồ thị các đặc tuyến I-V ở trạng thái tối và khi được chiếu sáng ( $P_{in} = 50$  mW/cm<sup>2</sup>) của linh kiện pin mặt trời với cấu trúc chuyển tiếp dị chất khối

MEH-PPV+TiO<sub>2</sub> hạt nanô (25% theo khối lượng) ta tính toán được các thông số đặc tuyến của pin mặt trời đó là: thế hở mạch  $V_{oc} = 1.15$  V, dòng nối tắt  $J_{sc} = 0.125$  mA/cm<sup>2</sup>, thừa số lấp đầy  $FF = 0.34$  và hiệu suất chuyển đổi quang điện  $PCE = 0.15\%$ .

### 3.4.3. Tính chất quang điện của vật liệu MEH-PPV+nc-TiO<sub>2</sub> với cấu trúc chuyển tiếp dị chất lớp kép

Linh kiện pin mặt trời với cấu trúc chuyển tiếp dị chất lớp kép ITO/nc-TiO<sub>2</sub>/MEH-PPV/Au bao gồm các lớp như mô tả trên hình 3.22.



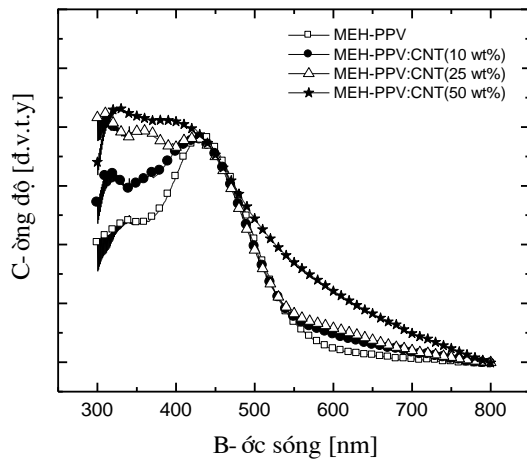
Hình 13. Linh kiện pin mặt trời lai với cấu trúc chuyển tiếp dị chất lớp kép MEH-PPV+TiO<sub>2</sub> sợi nanô.

Kết quả đo đường đặc tuyến I-V trong tối và khi được chiếu sáng của các linh kiện pin mặt trời lai với chuyển tiếp dị chất lớp kép có cấu trúc ITO/nc-TiO<sub>2</sub> (sợi nanô)/MEH-PPV/Au và ITO/nc-TiO<sub>2</sub> (hạt nanô)/MEH-PPV/Au cho thấy các linh kiện thể hiện tốt hiệu ứng quang điện. Khi được chiếu sáng linh kiện sử dụng màng TiO<sub>2</sub> sợi nanô cho mật độ dòng ngắn mạch lớn hơn nhiều ( $0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) so với linh kiện sử dụng màng TiO<sub>2</sub> hạt nanô ( $0.15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) (hơn 3 lần).

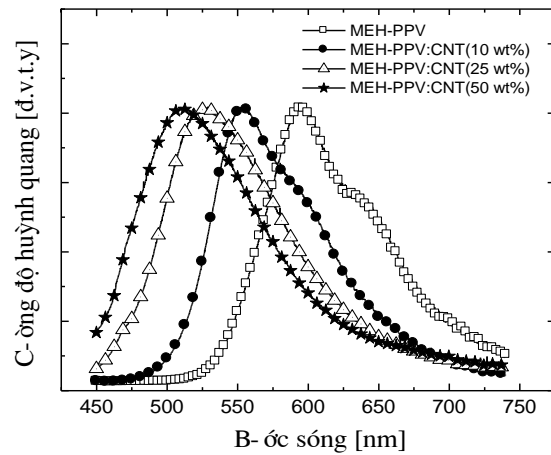
### 3.5. Các tính chất quang và điện của vật liệu MEH-PPV+CNTs

Quan sát đồ thị so sánh phổ hấp thụ (hình 3.25) ta thấy ngoài đỉnh phổ hấp thụ tại bước sóng 440 nm tương ứng với sự chuyển mức  $\pi-\pi^*$  của polyme MEH-PPV còn có sự hấp thụ ở những bước sóng dưới 350 nm là kết quả

chủ yếu của sự thêm vào CNTs trong nền polyme, tăng dần theo nồng độ CNTs pha vào. Đồ thị so sánh phổ quang huỳnh quang (hình 3.26) cho thấy có sự dịch chuyển đáng kể về phía bước sóng ngắn. Hiệu ứng dịch đỉnh quang huỳnh quang này có thể được giải thích là do sự cắt ngắn chiều dài chuỗi mạch polyme bởi các phân tử CNTs.



Hình 14. Đồ thị so sánh phổ hấp thụ giữa vật liệu MEH-PPV thuần và vật liệu lai cấu trúc PPV thuần và vật liệu lai MEH-PPV+CNTs.



Hình 15. Đồ thị so sánh phổ quang huỳnh quang giữa vật liệu MEH-PPV thuần và vật liệu lai MEH-PPV+CNTs, bước sóng kích thích 325 nm.

#### • Tính chất điện, đặc trưng I-V:

Độ dốc của đường I-V và giá trị điện áp mở của linh kiện trên cơ sở vật liệu lai cấu trúc nano MEH-PPV:CNTs thay đổi nhanh chóng theo tỉ lệ thành phần CNTs. Điều này có thể được giải thích do CNTs có độ linh động hạt tải cực lớn, với tỉ lệ CNTs đã sử dụng là quá lớn do đó đã làm mất tính chỉnh lưu của điốt polymer thuần. Tuy nhiên, vật liệu lai chứa chuyển tiếp dị chất khô cấu trúc nano MEH-PPV+CNTs cũng đã thể hiện các triển vọng ứng dụng để làm lớp màng truyền điện tử cho các linh kiện quang điện.

## Chương 4.

# NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT ĐIỆN HÓA CỦA CÁC LỚP CHUYỂN TIẾP DI CHẤT CẤU TRÚC NANÔ ỨNG DỤNG CHO PIN ION LITI

### 4.1. Các phương pháp đo điện hóa

Trong các nghiên cứu của chúng tôi các phép đo dòng không đổi (CG) và phép đo điện thế quét vòng (CV) cho pin ion Li được tiến hành trên hệ đo Maccor Series 4000 Battery Test System, tại Khoa hóa học, trường Đại học Rome, Italy.

Tốc độ phóng và nạp của pin tương ứng với số giờ (t) mà pin phóng/nạp thường được đặt là C/t (hay còn gọi là tỷ lệ C). Để khảo sát tốc độ phóng/nạp của pin, tức là đo dung lượng của pin tại các tốc độ khác nhau, thì các giá trị t được thay đổi. Trong các nghiên cứu của chúng tôi các giá trị t được lựa chọn đó là: C/20; C/10; C/5; C/4; C/2; 1C; 2C; 5C; 7,5C; 10C.

### 4.2. Chế tạo pin liti

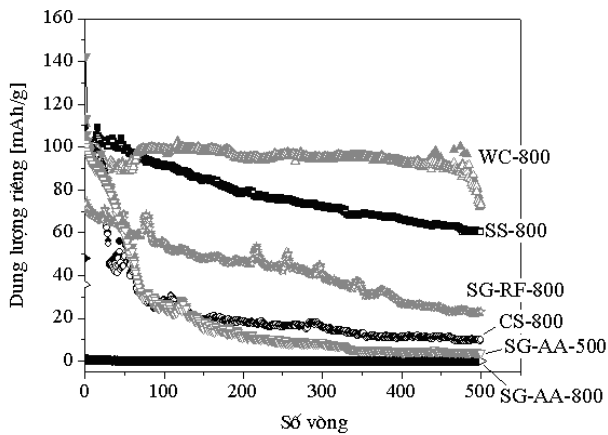
Để nghiên cứu các tính chất điện hóa của vật liệu điện cực dương spinel  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  chúng tôi chế tạo các pin liti bao gồm các thành phần cấu tạo như sau:

- Điện cực âm: Li kim loại.
- Chất điện ly: dung dịch  $\text{LiPF}_6$  1M trong hỗn hợp dung môi EC:DMC 1:1 (Merck) được hấp thụ vào lớp vật liệu cách điện cấu trúc xốp (Whatman<sup>TM</sup>).
- Điện cực dương: composite  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ /carbon/PVdF.
- Điện cực so sánh: Li kim loại.

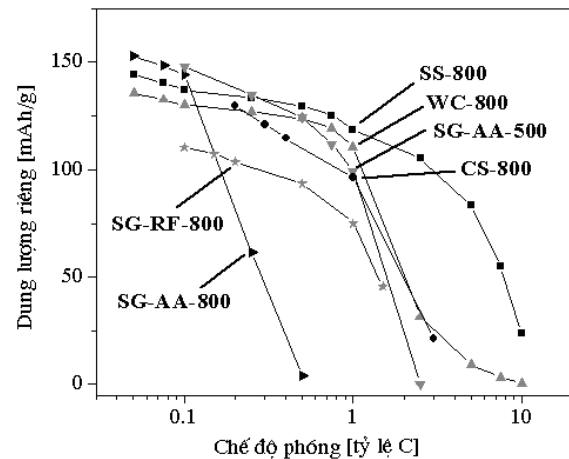
### 4.3. Các đặc trưng điện hóa của pin Li

#### 4.3.1. Ảnh hưởng của các phương pháp chế tạo khác nhau

Trong số các mẫu chế tạo theo các phương pháp tổng hợp khác nhau, mẫu chế tạo bằng phương pháp tổng hợp hóa ướt WC-800 thể hiện các tính chất điện hóa tốt nhất đạt dung lượng riêng hơn  $100 \text{ mAhg}^{-1}$  trên 400 vòng phóng - nạp ở tốc độ dòng cao 1C (hình 4.4).



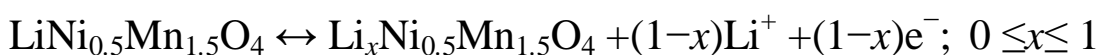
Hình 16. Đồ thị dung lượng riêng theo số vòng (phóng-nạp) của sáu mẫu pin với chế độ đo dòng không đổi ở tốc độ dòng 1C, khoảng điện thế từ 3,5 - 5,0V, 500 vòng.



Hình 17. Đồ thị dung lượng riêng ở chế độ phóng khác nhau của sáu mẫu pin, khoảng điện thế từ 3,5 - 5,0V, nhiệt độ phòng.

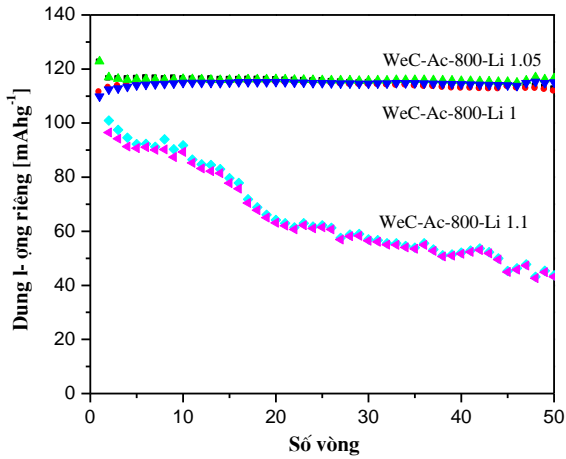
#### 4.3.2. Ảnh hưởng của các nguyên liệu gốc khác nhau

Các kết quả đo CV của ba mẫu pin (SS-Acetates, SS-Nitrates và SS-Oxides) cho thấy có sự phù hợp với các phép đo dòng không đổi. Các mẫu pin đều cho thấy tính chất thuận nghịch của phản ứng điện hóa xảy ra trong pin tương ứng với sự rút ra hay tiêm vào của Li.

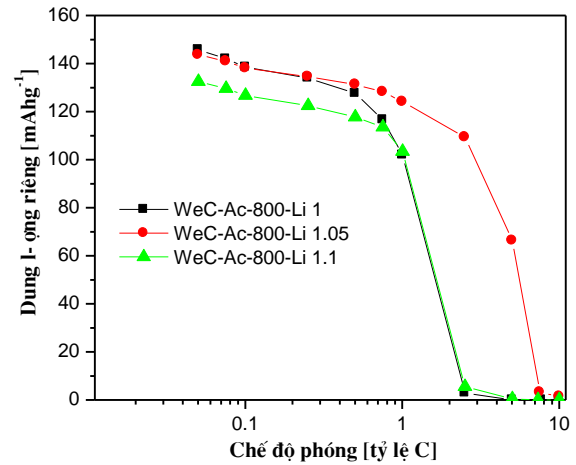


#### 4.3.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ ủ và lượng bù Li<sup>+</sup>

Các kết quả thực nghiệm cho thấy với phương pháp tổng hợp hóa ướt khi ủ ở nhiệt độ  $800^\circ\text{C}$  thì lượng bù Li<sup>+</sup> khoảng 5% theo khối lượng mol là thích hợp nhất để có thể cải thiện được các tính chất điện hóa của vật liệu điện cực dương spinel  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ .



Hình 18. Đồ thị dung lượng riêng theo số vòng (phóng- nạp) của ba mẫu pin tổng hợp hóa ướt ở nhiệt độ ủ 800°C (WeC-Ac-800) phụ thuộc tỉ lệ thành phần Li (1; 1,05 và 1,1), ở 1C, khoảng điện thế từ 3,5 - 5,0V, 50 vòng.



Hình 19. Đồ thị dung lượng riêng ở tốc độ khác nhau của các mẫu chế tạo bằng phương pháp tổng hợp hóa ướt (WeC-Ac-800) phụ thuộc tỉ lệ thành phần Li (1; 1,05 và 1,1), khoảng điện thế từ 3,5 - 5,0V.

## KẾT LUẬN

1. Về công nghệ vật liệu, chúng tôi đã sử dụng các phương pháp thực nghiệm và chế tạo thành công các vật liệu chứa các chuyển tiếp dị chất có cấu trúc nanô sau đây:

- Bằng phương pháp sol-gel với chất tiền tố cầu nối polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) đã chế tạo vật liệu lai hữu cơ - vô cơ phân tử đồng nhất POSS-PF.
- Với kỹ thuật quay phủ li tâm đã lắp ghép, phân tán các khối nanô hoàn toàn xác định (nc-TiO<sub>2</sub>, nc-MoO<sub>3</sub>, CNTs) vào trong các polymer như MEH-PPV+nc-TiO<sub>2</sub> (cấu trúc nano dạng hạt và dạng que), PVK+nc-MoO<sub>3</sub>, MEH-PPV+CNTs.
- Vật liệu điện cực dương cấu trúc spinel LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub> đã được chế tạo bằng các phương pháp tổng hợp khác nhau (tổng hợp pha rắn, tổng hợp đốt cháy, tổng hợp hóa ướt, tổng hợp sol-gel). Các kết quả nghiên cứu cho thấy các cấu trúc và tính chất điện hóa của vật liệu

không chỉ phụ thuộc rất mạnh vào các phương pháp tổng hợp mà còn phụ thuộc vào các nguyên liệu gốc (các loại muối acetate, nitrate và ôxít), tỉ lệ thành phần  $\text{Li}^+$  và nhiệt độ ủ.

- Vật liệu tổ hợp lai hữu cơ - vô cơ làm điện cực dương cho pin ion liti đã được chế tạo với thành phần  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{carbon}/\text{PVdF}$ .

2. Đã tiến hành các nghiên cứu cấu trúc tinh thể, hình thái học và các tính chất phát quang, quang - điện và điện - hóa của vật liệu chứa các lớp chuyển tiếp dị chất. Qua đó tìm ra phương pháp chế tạo và điều kiện xử lí mẫu hợp lí để chế tạo vật liệu lai nanô có tính chất phù hợp cho các linh kiện quang điện và điện hoá như tương ứng.

3. Các kết quả nghiên cứu pin mặt trời trên cơ sở vật liệu lai chứa chuyển tiếp dị chất  $\text{MEH-PPV}+\text{nc-TiO}_2$  cho thấy:

- Chuyển tiếp khối  $\text{MEH-PPV}+\text{nc-TiO}_2$  (hạt nanô) có tác dụng rất mạnh vào hiệu suất của pin mặt trời hữu cơ. Với tỉ lệ các hạt nanô  $\text{TiO}_2$  là 25% khối lượng, các thông số đặc tuyến của pin mặt trời nhận được là: thế hở mạch  $V_{oc} = 1.15 \text{ V}$ , dòng nối tắt  $J_{sc} = 0.125 \text{ mA/cm}^2$ , thừa số lấp đầy  $FF = 0.34$  và hiệu suất chuyển đổi quang điện  $\text{PEC} = 0.15 \%$ .
- Pin mặt trời lai chứa chuyển tiếp dị chất lớp kép  $\text{ITO}/\text{nc-TiO}_2$  (sợi nanô)/ $\text{MEH-PPV}/\text{Au}$  và  $\text{ITO}/\text{nc-TiO}_2$  (hạt nanô)/ $\text{MEH-PPV}/\text{Au}$  khi được chiếu sáng linh kiện sử dụng màng  $\text{TiO}_2$  sợi nanô cho mật độ dòng ngắn mạch lớn hơn nhiều ( $0.5 \mu\text{A/cm}^2$ ) so với linh kiện sử dụng màng  $\text{TiO}_2$  hạt nanô ( $0.15 \mu\text{A/cm}^2$ ) (hơn 3 lần). Kết quả đo đặc tuyến I-V cho thấy,  $\text{TiO}_2$  dạng sợi nanô phù hợp hơn dạng hạt nanô để làm chất donor trong pin mặt trời.

4. Về điốt phát quang hữu cơ (OLED) trên cơ sở vật liệu lai POSS-PF, các nghiên cứu cấu trúc và tính chất quang phổ cho thấy các chuỗi polyme được sắp xếp trật tự hơn khi được kết hợp với POSS. Do đó khả năng tiêm hạt tải điện từ điện cực sẽ được cải thiện vì tiếp xúc tốt hơn giữa giao diện điện cực/vật liệu lai và khả năng truyền hạt tải trong vật liệu

- lai POSS-PF cũng tốt hơn do đó làm tăng hiệu suất phát quang của linh kiện lai (0,36 cd/A) lên so với linh kiện polyme PF thuần (0,26 cd/A).
5. Từ chuyển tiếp dị chất nano PVK+nc-MoO<sub>3</sub> đã thiết kế và chế tạo OLED phát sáng qua catốt bán trong suốt (OLED ngược), thay vì sử dụng anốt trong suốt ITO giá thành cao và khó tạo tiếp xúc Ôhmic.
  6. Về pin اللي, trong số các mẫu chế tạo theo các phương pháp tổng hợp khác nhau, mẫu chế tạo bằng phương pháp tổng hợp hóa ướt WeC-800 thể hiện các tính chất điện hóa tốt nhất đạt dung lượng riêng hơn 100 mAhg<sup>-1</sup> trên 400 vòng phóng - nạp ở tốc độ cao 1C. Các kết quả thực nghiệm còn cho thấy với phương pháp tổng hợp hóa ướt khi ủ ở nhiệt độ 800°C thì lượng bù Li<sup>+</sup> khoảng 5% khối lượng là thích hợp nhất để có thể cải thiện được các tính chất điện hóa của vật liệu điện cực dương spinel LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>.
  7. Trên cơ sở các kết quả nghiên cứu trong quá trình thực hiện đề tài nghiên cứu sinh đã đề xuất các phương pháp thích hợp trong việc ứng dụng các chuyển tiếp dị chất cấu trúc nano vào công nghệ linh kiện hiển thị OLED, biến đổi quang điện, chuyển hoá và tích trữ năng lượng.

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

1. Lê Hà Chi, Nguyễn Năng Định, (2006), "Nghiên cứu chế tạo vật liệu quang huỳnh quang cấu trúc nano PVK + nc-MoO<sub>3</sub>", *Tuyển tập báo cáo Hội nghị Vật lý toàn quốc lần thứ VI*, tr. 263-266.
2. N.N.Dinh, L.H.Chi, T.T.C.Thuy, D.V.Thanh, T.P.Nguyen, (2006), "Nanostructured polymeric composites used for light emitting diodes", *Proceedings of the 1<sup>st</sup> International Workshop on Functional Materials*



and the 3<sup>rd</sup> International Workshop on Nanophysics and Nanotechnology (1<sup>st</sup> IWO FM-3<sup>rd</sup> IWONN), pp. 501-502.

3. Phạm Duy Long, Lê Hà Chi, Đặng Trần Chiến, Đỗ Xuân Mai, (2008), “Nghiên cứu chế tạo màng TiO<sub>2</sub> có cấu trúc sợi nano bằng phương pháp bốc bay chùm tia điện tử kết hợp quá trình xử lý nhiệt”, *Tuyển tập các báo cáo Hội nghị vật lý chất rắn toàn quốc lần thứ 5, NXB KH&CN*, tr. 699-701.
4. Le Ha Chi, Nguyen Nang Dinh, Pham Duy Long, Nguyen Van Chuc, Dang Tran Chien, Tran Thi Chung Thuy, (2008), “Electrical and optical properties of the hybrid carbon nanotubes (CNTs) and conjugated polymeric material”, *Proceedings of APCTP – ASEAN Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology (AMSN 2008)*, pp.717-720.
5. Le Ha Chi, Nguyen Nang Dinh, Pham Duy Long, Dang Tran Chien, Phan Thi Que Anh, Tran Thi Chung Thuy, (2009), “Electrical and optical properties of the hybrid TiO<sub>2</sub> nanocrystals and MEH-PPV thin film”, *Communication in physics* 19 (4), pp. 243 – 248.
6. Le Ha Chi, Nguyen Nang Dinh, Pham Duy Long, Dang Tran Chien, Tran Thi Chung Thuy, (2009), “Study on electrical and optical properties of the hybrid nanocrystalline TiO<sub>2</sub> and conjugated polymer thin films”, *Proceedings of Nano-Net 2009, Switzerland, LNICST 20*, pp. 84–89.
7. N. N. Dinh, N. Minh Quyen, L. Ha Chi, T. T. Chung Thuy, T. Q. Trung, (2009), “Characterization of Solar Cells using Nano Titanium Oxide and Nanocomposite Materials”, *AIP Conf. Proc.* 1169, pp. 25-31.

8. T.P. Nguyen, C.W. Lee, S. Hassen, H.C.Le, (2009), “Hybrid nanocomposites for optical applications”, *Solid State Sciences* 11, pp. 1810–1814.
9. Le Ha Chi, Nguyen Nang Dinh, Sergio Brutti, Bruno Scrosati, (2010), “Synthesis, characterization and electrochemical properties of 4.8 V  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  cathode material in lithium-ion batteries”, *Electrochimica Acta* 55 (18), pp. 5110-5116.
10. Nguyen Nang Dinh, Le Ha Chi and Tran Quang Trung, (2011), “Enhancing the performance of organic light emitting diodes by using nanostructured composite films”, *International Journal of Nano-Technology* 8, pp. 201-213.
11. Nguyen Nang Dinh, Le Ha Chi , Tran Thi Chung Thuy, T.P.Nguyen, (2011), “Spectroscopic and Photoluminescent Properties of Nanostructured Polyfluorenes/ $\text{TiO}_2$  Composite Films used for OLEDs”, *Communication in physics* 21 (1), pp. 51-56.

Danh mục này gồm 11 công trình.