

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

VIỆN VẬT LÝ

TRẦN THỊ CHUNG THỦY

CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT QUANG VÀ ĐIỆN
CỦA VẬT LIỆU TỔ HỢP CẤU TRÚC NANÔ
(POLYMER VÀ NANÔ TINH THỂ TiO_2)
DÙNG CHO OLED

Chuyên ngành: Vật lý chất rắn

Mã số: 62 44 07 01

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ VẬT LÝ

HÀ NỘI, 2010

Công trình được hoàn thành tại: Viện Vật lý - Viện KH & CN Việt Nam

Người hướng dẫn khoa học:

- 1. GS. TS Nguyễn Năng Định**
- 2. PGS. TS Trần Hồng Nhung**

Phản biện 1: ***PGS. TS. Nguyễn Quang Liêm***

Viện Khoa học Vật liệu

Phản biện 2: ***PGS. TSKH Nguyễn Thế Khôi***

Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

Phản biện 3: ***PGS. TS Nguyễn Ngọc Long***

Trường ĐHKHTN – ĐHQG Hà Nội

Luận án được bảo vệ trước hội đồng chấm luận án cấp Viện

Họp tại Viện Vật lý - Viện KH & CN Việt Nam

Vào hồi 09 giờ 00 ngày 02 tháng 12 năm 2010

Có thể tìm thấy luận án tại thư viện:

Thư viện Viện Vật lý - Viện KH & CN Việt Nam

Thư Viện Quốc gia

MỞ ĐẦU

Các nghiên cứu lý thuyết và thực nghiệm về polymer dẫn điện (gọi tắt là polymer dẫn) ngày càng nhiều, kể từ năm 1990 khi nhóm nghiên cứu của Bragley (Đại học Cambridge) phát hiện hiệu ứng phát quang của p-phenylenevinylene (PPV).

Các linh kiện được chế tạo từ các polymer dẫn chủ yếu bao gồm: điôt phát quang, pin mặt trời, ống điện hóa phát quang..., với các ưu điểm nổi bật như công nghệ chế tạo đơn giản, khối lượng bé, kích thước nhỏ, diện tích phát quang lớn và phổ phát quang phong phú. Các nghiên cứu còn cho thấy các polymer kết hợp với các hạt nano vô cơ để tạo thành tổ hợp hữu cơ-vô cơ cấu trúc nano như MEH-PPV/TiO₂, PVK/TiO₂, MEH-PPV/CdS... có khả năng cải thiện đáng kể hiệu suất phát quang của linh kiện.

Hiện nay có nhiều tập thể khoa học trên thế giới đang tập trung nghiên cứu cả về cơ bản lẫn ứng dụng loại vật liệu tổ hợp kể trên. So với các linh kiện quang điện tử được chế tạo từ các màng mỏng polymer thuần khiết thì các linh kiện được chế tạo từ các màng mỏng tổ hợp polymer cấu trúc nano có hiệu suất phát quang cao hơn, thời gian hoạt động lâu hơn, phù hợp cho các ứng dụng làm pin mặt trời và điôt phát quang hữu cơ.

Ở nước ta một số nhóm đã và đang thực hiện các đề tài nghiên cứu cơ bản về polymer dẫn và tổ hợp cấu trúc nano. Tuy nhiên, các nghiên cứu chỉ tập trung vào việc khai thác tính chất cảm biến hoặc huỳnh quang của chấm lượng tử trong tổ hợp, chưa nghiên cứu một cách có hệ thống về loại vật liệu và linh kiện OLED.

Trên cơ sở phân tích những kết quả đạt được của các tập thể khoa học trên thế giới và trong nước về vật liệu và linh kiện quang điện tử hữu cơ, chúng tôi chọn đề tài **“Chế tạo và nghiên cứu tính chất quang và điện của vật liệu tổ hợp cấu trúc nano (polymer và nano tinh thể TiO₂) dùng cho OLED”** để tập trung nghiên cứu và giải quyết một số vấn đề liên quan đến công nghệ vật liệu và tính chất quang, điện và huỳnh quang của tổ hợp cấu trúc nano và các điôt phát quang chế tạo từ các vật liệu trên nhằm nâng cao hiệu suất phát quang của OLED.

Đề tài tập trung giải quyết một số vấn đề sau:

- Nghiên cứu chế tạo màng polymer dẫn và màng polymer tổ hợp cấu trúc nano.
- Nghiên cứu đặc điểm hình thái học bề mặt, cấu trúc và chiều dày của các màng polymer tổ hợp cấu trúc nano.
- Nghiên cứu tính chất quang, huỳnh quang của các vật liệu chế tạo. Xây dựng các giản đồ cấu trúc vùng năng lượng nhằm làm sáng tỏ hiệu ứng dập tắt quang huỳnh quang, quang huỳnh quang tăng cường trong các mẫu tổ hợp so với các mẫu thuần khiết. Nghiên cứu sự phụ thuộc của tính chất quang vào thành phần của tổ hợp và điều kiện chế tạo.

- Chế tạo các OLED từ các tổ hợp cấu trúc nano, nghiên cứu tính chất điện của linh kiện nhằm tìm ra các thông số tối ưu cho từng loại linh kiện.

Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của luận án: Chế tạo thành công màng mỏng polymer dẫn và tổ hợp cấu trúc nano sử dụng cho OLED. Nghiên cứu hiệu ứng dập tắt huỳnh quang, làm sáng tỏ bản chất phân ly, truyền điện tích và năng lượng qua các biên tiếp xúc dị chất polymer/hạt nano trong các màng tổ hợp. Qua đó phân tích các cơ chế chủ yếu làm tăng hiệu suất phát quang của các linh kiện quang điện tử hữu cơ, mà điển hình là OLED và pin mặt trời hữu cơ. Các kết quả nhận được của luận án là cơ sở cho các nghiên cứu tiếp theo về polymer dẫn và tổ hợp cấu trúc nano, các ứng dụng của chúng trong thực tiễn, góp phần hoàn thiện công nghệ chế tạo và triển khai sản xuất các loại vật liệu tổ hợp nano trong kỹ thuật hiển thị và thông tin quang tử.

Bố cục của luận án: Luận án gồm phần mở đầu, 4 chương và phần kết luận:

Chương 1. Tổng quan về polymer dẫn điện và điôt phát quang hữu cơ (OLED). Trong chương này, vật liệu polymer dẫn và tổ hợp cấu trúc nano, các linh kiện OLED thuần khiết và OLED tổ hợp được trình bày và phân tích.

Chương 2. Công nghệ chế tạo và các phương pháp nghiên cứu. Chương này trình bày phương pháp quay phủ li tâm (spin-coating) để chế tạo các màng mỏng polymer thuần khiết và màng tổ hợp cấu trúc nano; phương pháp ôxi hóa nhiệt để chế tạo màng xốp TiO_2 cấu trúc thanh nano; phương pháp bốc bay nhiệt để chế tạo catôt kim loại. Các phương pháp đặc trưng tính chất được đề cập là phân tích hình thái học bề mặt (SEM, AFM) phân tích cấu trúc tinh thể (nhiễu xạ tia X), cấu trúc phân tử (tán xạ Raman); các phương pháp khảo sát tính chất quang như phổ hấp thụ, phổ huỳnh quang, phổ kích thích huỳnh quang; đặc trưng dòng thế (I-V) của các linh kiện cũng được trình bày.

Chương 3. Nghiên cứu tính chất quang và điện của vật liệu tổ hợp NIP dùng cho OLED. Chương này trình bày các kết quả chế tạo và khảo sát tính chất quang của màng polymer tổ hợp cấu trúc nano (polymer - hạt nano TiO_2) được chế tạo bằng cách trộn các hạt nano vào trong polymer (vật liệu NIP) cũng như tính chất điện của các OLED phát xạ thuận (phát ánh sáng qua anôt trong suốt) sử dụng các màng polymer tổ hợp nano này làm lớp truyền lỗ trống, phát quang và truyền điện tử.

Chương 4. Nghiên cứu tính chất quang và điện của vật liệu tổ hợp PON dùng cho OLED phát xạ đảo. Chương này trình bày các kết quả chế tạo và khảo sát tính chất quang của màng polymer tổ hợp cấu trúc nano (polymer - thanh nano bán dẫn vô cơ TiO_2) được chế tạo bằng cách phủ màng polymer lên trên màng xốp nano tinh thể (vật liệu PON). Các lớp màng tổ hợp PON được sử dụng làm lớp truyền lỗ trống và phát quang trong OLED phát xạ đảo (ánh sáng phát ra qua catôt).

Phần kết luận chung tóm tắt ngắn gọn toàn bộ các kết quả của luận án.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN VỀ POLYMER DẪN ĐIỆN VÀ ĐIÔT PHÁT QUANG HỮU CƠ (OLED)

1.1. Polymer dẫn điện

Polymer dẫn điện là hợp chất hữu cơ có phân tử được cấu tạo từ các vòng benzene, trong đó các liên kết đơn C-C và đôi C=C của các nguyên tử cacbon luân phiên kế tiếp nhau. Các tính chất cơ bản trong đó có khả năng dẫn điện của polymer dẫn đều có nguồn gốc từ những liên kết đôi (liên kết π).

Sự chồng chập orbital của điện tử trong liên kết π dẫn đến việc năng lượng của các điện tử trong liên kết tách thành hai mức: mức năng lượng liên kết π và mức năng lượng phản liên kết π^* . Mức năng lượng π được gọi là mức HOMO (viết tắt của tiếng Anh “*the highest occupied molecular orbital*”: orbital phân tử bị chiếm cao nhất), mức năng lượng π^* được gọi là mức LUMO (viết tắt của tiếng Anh là “*the lowest unoccupied molecular orbital*”: orbital phân tử không bị chiếm thấp nhất).

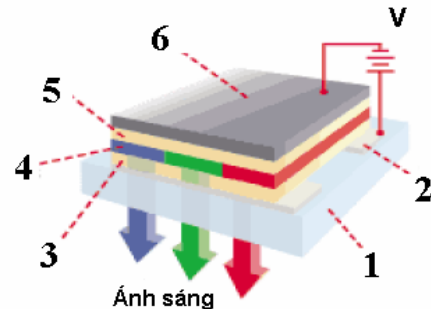
Khe năng lượng giữa hai mức HOMO và LUMO cũng được gọi là vùng cấm của polymer dẫn. Nhìn chung, các polymer dẫn điện có độ rộng vùng cấm trong khoảng từ 1,5 đến 2,2 eV.

1.2. Điôt phát quang hữu cơ (OLED)

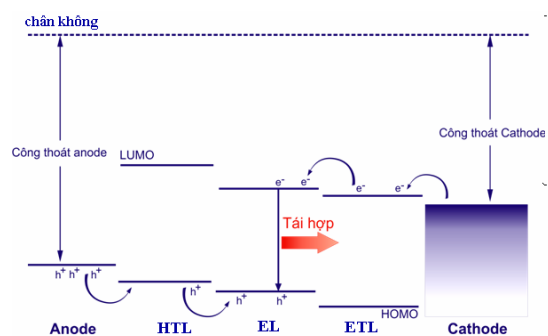
1.2.1. Cấu tạo và nguyên lý hoạt động

Cấu trúc của OLED đa lớp truyền thống gồm 5 lớp, được thể hiện trên hình 1.17.

Dưới tác dụng của điện trường phân cực thuận đặt vào hai điện cực, điện tử được tiêm từ catốt qua lớp ETL vào lớp EL, còn lỗ trống được tiêm từ anốt qua lớp HTL vào lớp EL. Tại lớp EL các điện tử và lỗ trống chuyển động về hai điện cực dưới tác dụng của điện trường, chúng tái hợp tại lớp phát quang EL và phát ra ánh sáng (điện huỳnh quang) (hình 1.18).



Hình 1.17. Cấu trúc của OLED đa lớp truyền thống: 1. Đế thủy tinh; 2. Anốt ITO; 3. Lớp truyền lỗ trống (HTL); 4. Lớp phát quang (EM); 5. Lớp truyền điện tử (ETL); 6. Catốt



Hình 1.18. Giản đồ các mức năng lượng và nguyên lý hoạt động của OLED đa lớp [3]

1.2.3. Hiệu suất phát quang của linh kiện

Hiệu suất phát quang điện huỳnh quang η_{EL} của OLED được xác định bởi công thức:

$$\eta_{EL} = \gamma \times \eta_r \times q \times \phi_r \quad (1.28)$$

trong đó:

γ : là hệ số tiêm điện tích kép, phụ thuộc vào quá trình tiêm hạt tải, đạt được giá trị lớn nhất ($\gamma = 1$) khi dòng tiêm điện tử và lỗ trống vào lớp phát quang được cân bằng, nghĩa là số điện tử và số lỗ trống được tiêm vào lớp polymer bằng nhau;

η_r : là hiệu suất phát quang hình thành exciton singlet;

q : là số photon phát ra trên một exciton singlet (thông thường bằng 1);

ϕ_r : là hiệu suất phát quang lượng tử quang huỳnh quang.

Như vậy, hiệu suất phát quang của OLED phụ thuộc vào ba yếu tố chính là:

1. Khả năng cân bằng quá trình tiêm điện tử và lỗ trống từ các điện cực vào lớp phát quang.
2. Xác suất hình thành exciton singlet trong lớp phát quang.
3. Quá trình tái hợp có phát xạ của exciton singlet.

Điều này cho thấy để nâng cao hiệu suất phát quang của OLED, cần có các giải pháp làm cho hệ số γ , η_r và ϕ_r tăng lên. Cho đến nay, các phương pháp thường được sử dụng để tăng hiệu suất phát quang cho linh kiện là bổ sung các lớp HTL và ETL (tăng hệ số cân bằng tốc độ truyền điện tích) và biến tính vật liệu polymer thuần khiết.

Với hy vọng sử dụng vật liệu tổ hợp nanô thay cho các vật liệu polymer thuần khiết trong OLED nhằm thay đổi các tính chất truyền hạt tải, qua đó có thể nâng cao hiệu suất phát quang hình thành exciton singlet trong lớp phát quang, luận án tập trung vào hai loại tổ hợp chính là NIP và PON.

1.3. Vật liệu và linh kiện OLED từ polymer dẫn tổ hợp cấu trúc nanô

1.3.1. Phân loại

a. Tổ hợp kiểu NIP: Màn hình tổ hợp kiểu NIP (“nanocrystal in polymer”) có cấu trúc đơn lớp “single-layer” gồm một lớp màng polymer chứa các hạt nanô “hạt nanô trong polymer”.

b. Tổ hợp kiểu PON: Màn hình tổ hợp kiểu PON (“polymer on nanocrystal”) có cấu trúc lớp kép “bi-layer” gồm lớp polymer dẫn phủ trên lớp màng nanô xốp (TiO_2 , Nb_2O_5 , ZnO , $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{CeO}_2\text{...}$) “polymer trên các hạt nanô”.

1.3.2. Tính chất quang và điện

Hiệu ứng dập tắt huỳnh quang nhận được ở các mẫu polymer tổ hợp cấu trúc nanô so với mẫu polymer thuần khiết khi được kích thích bằng ánh sáng trong vùng nhìn thấy. Nghiên cứu hiệu ứng dập tắt quang huỳnh quang sẽ cho thông tin về quá trình truyền điện tích (lỗ trống và điện tử) qua các biên tiếp xúc dị thể nanô, làm thay đổi tốc độ chuyển động của từng loại hạt tải, dẫn đến khả năng cân bằng quá trình truyền điện tử và lỗ trống trong các lớp của OLED. Điều này dẫn đến tăng xác suất hình thành exciton trong lớp phát quang và do đó có thể làm tăng hiệu suất phát quang của linh kiện.

CHƯƠNG 2. CÔNG NGHỆ CHẾ TẠO VÀ CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Các phương pháp chế tạo

- 2.1.1. Phương pháp oxi hoá nhiệt (chế tạo màng nanô xốp TiO_2)
- 2.1.2. Phương pháp quay phủ ly tâm (Spin-coating) (chế tạo màng polymer)
- 2.1.3. Phương pháp bốc bay nhiệt (chế tạo màng catôt nhôm)

2.2. Các phương pháp khảo sát

- 2.2.1. Phương pháp chụp ảnh bằng kính hiển vi lực nguyên tử (AFM – Atomic Force Microscopy)
- 2.2.2. Phương pháp chụp ảnh bằng kính hiển vi điện tử quét phân giải cao HITACHI-S4800
- 2.2.3. Phép đo phổ tán xạ Raman
- 2.2.4. Phương pháp nhiễu xạ tia X
- 2.2.5. Phép đo chiều dày màng
- 2.2.6. Phép đo phổ hấp thụ
- 2.2.7. Phổ quang huỳnh quang
- 2.2.8. Phương pháp đo đặc trưng I-V

CHƯƠNG 3. NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT QUANG VÀ ĐIỆN CỦA VẬT LIỆU TỔ HỢP NIP DÙNG CHO OLED

Các vật liệu polymer tổ hợp nanô NIP là vật liệu cơ bản trong cấu trúc của các OLED đa lớp truyền thống, trong đó anốt là trong suốt - “cửa sổ” thoát ánh sáng ra ngoài của linh kiện OLED, được chế tạo và nghiên cứu trong luận án gồm có:

- Lớp truyền lỗ trống (HTL): Màng tổ hợp polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene):(poly(styrenesulfonate) (PEDOT) với hạt nanô ôxit

titan (nc-TiO₂) viết tắt là PEDOT + nc-TiO₂ và poly (N-vinylcarbazole) (PVK) với hạt nc-TiO₂ (PVK + nc-TiO₂).

- Lớp phát quang (EL): Màng tổ hợp polymer poly(2-methoxy, 5-(2'-ethyl-hexoxy)-1,4-phenylene-vinylene) (MEH-PPV) với nc-TiO₂ (MEH-PPV + nc-TiO₂).
- Lớp truyền điện tử (ETL): Màng tổ hợp chất hữu cơ phân tử thấp Aluminum tris(8-hydroxyquinoline) (Alq₃) với lớp siêu mỏng nc-LiF (Alq₃/nc-LiF).

3.1. Vật liệu và linh kiện OLED sử dụng lớp truyền lỗ trống tổ hợp nanô NIP

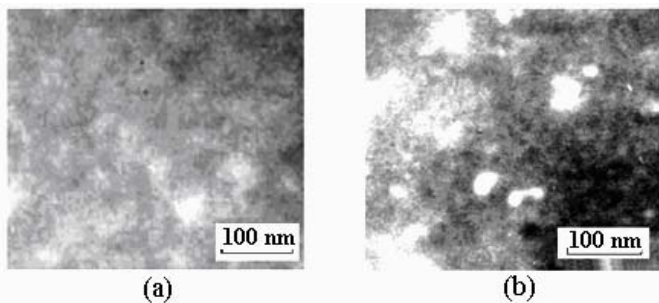
Một trong những biện pháp nâng cao hiệu suất phát quang cho OLED là bổ sung thêm một lớp polymer vào giữa ITO và lớp polymer phát quang với vai trò làm lớp truyền lỗ trống. Tuy nhiên, polymer truyền lỗ trống thuần khiết có một số nhược điểm: độ dẫn hạt tải chưa cao do các hạt tải dễ bị bắt tại các sai hỏng, lỗ xốp rỗng (bẫy hạt tải) trong nền polymer, tiếp xúc không thật tốt với các điện cực và lớp phát quang... Nhằm giảm thiểu các nhược điểm nêu trên, màng polymer truyền lỗ trống tổ hợp nanô được sử dụng thay thế cho màng polymer truyền lỗ trống thuần khiết.

3.1.1. Tổ hợp PVK + nc-TiO₂

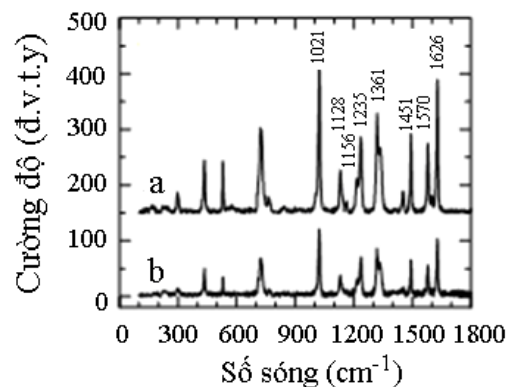
a. Vật liệu

Màng tổ hợp PVK + nc-TiO₂ được chế tạo bằng phương pháp quay phủ li tâm dung dịch đồng nhất của PVK và bột nanô TiO₂ (35 nm) trên đế thủy tinh ITO.

Kết quả chụp ảnh FESEM (hình 3.1) và phổ tán xạ Raman (hình 3.2) cho thấy sự phân bố của các hạt nanô TiO₂ trong màng tổ hợp tạo ra được nhiều biên tiếp xúc PVK/nc-TiO₂ kích thước kích thước vài chục nanômét (vùng màu sáng trên ảnh AFM) và không làm thay đổi cấu trúc phân tử của PVK.



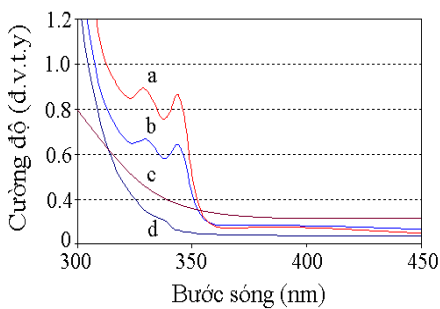
Hình 3.1. Ảnh SEM của màng PVK(a) và PVK+ 30%.wt nc-TiO₂(b)



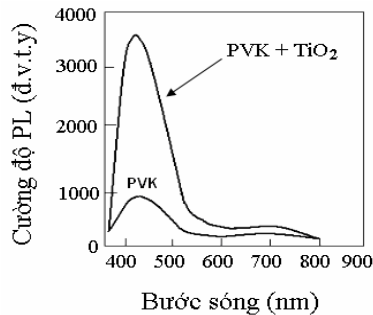
Hình 3.2. Phổ tán xạ Raman của PVK (a) và tổ hợp PVK+ 30% wt nc-TiO₂ (b)

Phổ hấp thụ của PVK và tổ hợp PVK + nc-TiO₂ cho thấy tổ hợp có độ truyền qua cao trong vùng khả kiến (đạt trên 80%), cùng độ trong suốt của anốt ITO (“cửa sổ” thoát ánh sáng của OLED) (hình 3.3).

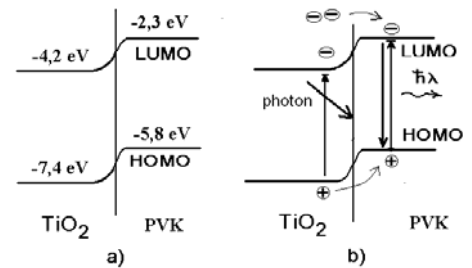
Cường độ PL của tổ hợp PVK + nc-TiO₂ tăng so với cường độ PL của mẫu PVK thuần khiết dưới tác dụng kích thích của chùm tia laser He-Ne ($\lambda = 325$ nm) (hình 3.5). Kết quả này phản ánh tính chất của hiệu ứng quang huỳnh quang tăng cường đối với tổ hợp NIP. Đây là hiện tượng truyền năng lượng cộng hưởng Förster (FRET) không phát xạ (non-radiative energy transfer) từ các hạt nano TiO₂ sang polymer PVK (hình 3.6), làm tăng số cặp điện tử - lỗ trống trong PVK, dẫn đến tăng xác suất hình thành exciote singlet trong PVK, làm tăng cường độ huỳnh quang của PVK. Đây là bằng chứng thực nghiệm về cơ chế phân ly, truyền điện tích và năng lượng qua các biên tiếp xúc dị thể cấu trúc nano.



Hình 3.3. Phổ hấp thụ của màng tổ hợp PVK + nc - TiO₂ (a), màng thuần khiết PVK (b), TiO₂ (c), thủy tinh (d)



Hình 3.5. Phổ PL của màng PVK thuần khiết và tổ hợp PVK + TiO₂, $\lambda_{\text{kích thích}} = 325$ nm



Hình 3.6. Sơ đồ mô tả tiếp xúc PVK/nc-TiO₂ trước khi kích thích (a) và sự truyền điện tích sau khi được kích thích (b) ($\lambda = 325$ nm)

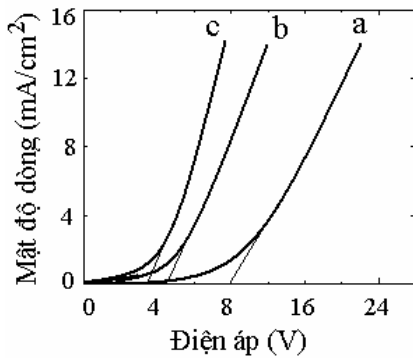
b. Linh kiện cấu trúc ITO/PVK + nc-TiO₂/MEH-PPV/Al (O-NIP-PK)

Linh kiện tổ hợp O-NIP-PK có ITO đóng vai trò anốt, màng tổ hợp PVK + nc-TiO₂ là lớp HTL, màng MEH-PPV là lớp EL và màng Al là catốt.

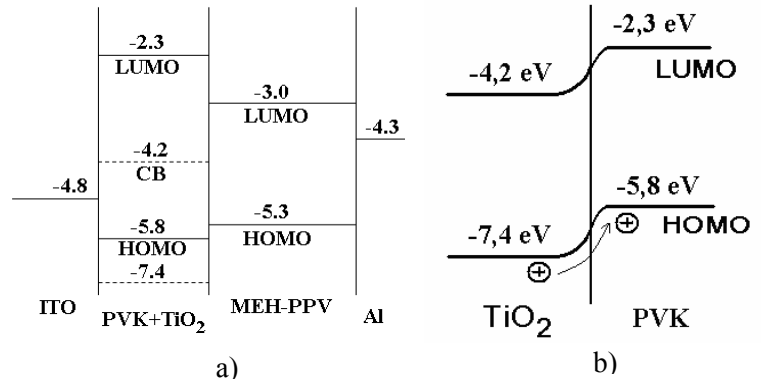
Hình 3.7 thể hiện đặc trưng I-V của linh kiện đơn lớp ITO/MEH-PPV/Al, đa lớp tổ hợp ITO/ PVK + nc-TiO₂/MEH-PPV/Al và đa lớp thuần khiết ITO/PVK/MEH-PPV/Al. Kết quả cho thấy linh kiện tổ hợp có hiệu suất phát quang lớn hơn các linh kiện ITO/MEH-PPV/Al và ITO/PVK+nc-TiO₂/MEH-PPV/Al, thể hiện: điện áp ngưỡng nhỏ, đạt giá trị 3V, mật độ dòng điện đạt giá trị 8 mA/cm² (tại điện áp 6V).

Điều này được giải thích bằng cơ chế truyền điện tích qua các biên tiếp xúc dị thể nano, được thể hiện thông qua giản đồ các mức năng lượng (hình 3.8 a) và sự uốn

cong vùng năng lượng (hạ thấp chiều cao rào thế) tại biên tiếp xúc tạo thế thuận lợi cho việc bơm và truyền lỗ trống trong lớp tổ hợp của PVK.



Hình 3.7. Đặc trưng I-V của OLED cấu trúc: ITO/MEH-PPV/Al (a), ITO/PVK/MEH-PPV/Al (b), ITO/PVK+nc-TiO₂/MEH-PPV/Al (c)



Hình 3.8. Giảm đồ các mức năng lượng (phẳng) so với mức chân không của linh kiện cấu trúc ITO/PVK + TiO₂/MEH-PPV/Al (a) và sự bẻ cong vùng năng lượng tại biên tiếp xúc PVK/TiO₂ (b) có lợi hơn cho sự truyền lỗ trống

3.1.2. Tổ hợp NIP PEDOT + nc-TiO₂

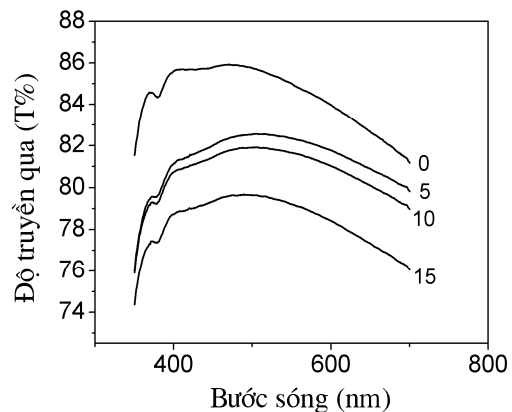
So với PVK, PEDOT là polymer dẫn điện có nhiều ưu điểm hơn trong việc sử dụng làm lớp HTL trong OLED: độ truyền qua cao trong vùng khả kiến, giàu lỗ trống, bền nhiệt, cấu trúc của vùng năng lượng cấm thích hợp với ITO.

a. Vật liệu

Màng tổ hợp PEDOT + nc-TiO₂ được chế tạo bằng phương pháp quay phủ li tâm dung dịch PEDOT thuần khiết và bột nanô TiO₂ (5 nm) trên đế thủy tinh ITO. Ký hiệu và các thông số đặc trưng cho các mẫu được thể hiện trong bảng 3.2.

Bảng 3.2. Ký hiệu và thông số đặc trưng của các màng tổ hợp NIP-PD

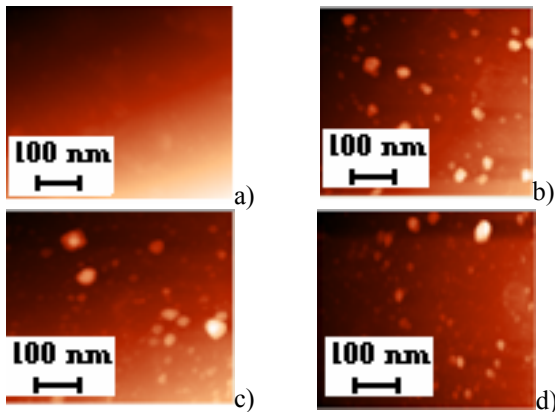
Tên mẫu	Hàm lượng nc-TiO ₂ (wt.%)	Chiều dày màng (nm)
NIP-PD0	0	100
NIP-PD5	5	100
NIP-PD10	10	100
NIP-PD15	15	100
NIP-PD30	30	100
NIP-PD40	40	100



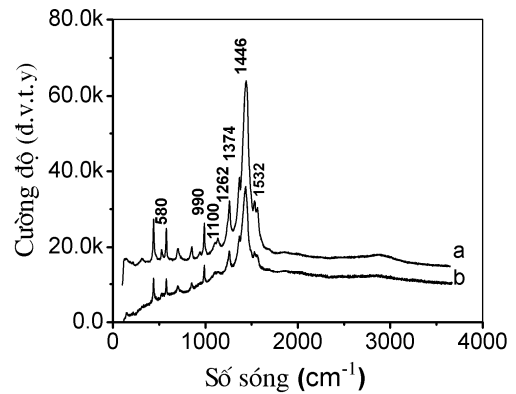
Hình 3.15. Phổ truyền qua của màng tổ hợp NIP-PD, tốc độ quay 3000v/ph: 0): NIP-PD0; 5): NIP-PD5; 10): NIP-PD10; 15): NIP-PD15

Độ truyền qua của các màng tổ hợp NIP-PD cao trong vùng khả kiến (hình 3.15), độ truyền qua của các mẫu tại bước sóng 470 nm đạt trên 80%, cùng độ trong suốt của anốt ITO (“cửa sổ” thoát ánh sáng của OLED).

Kết quả chụp ảnh AFM (hình 3.10) và phổ tán xạ Raman (hình 3.11) cho thấy các hạt nano trong nền polymer PEDOT đã tạo ra nhiều biên tiếp xúc dị thể nano PEDOT/TiO₂ và không làm thay đổi cấu trúc phân tử của PEDOT.



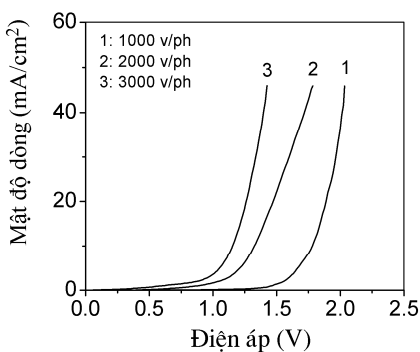
Hình 3.10. Ảnh AFM của màng PEDOT thuần khiết NIP-PD0 (a) và các màng tổ hợp NIP-PD5 (b), NIP-PD10 (c), NIP-PD15 (d)



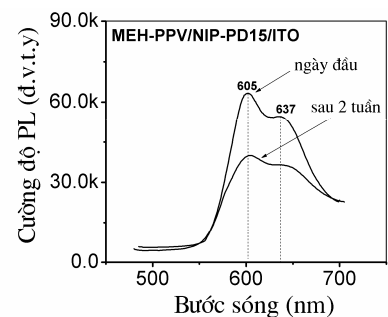
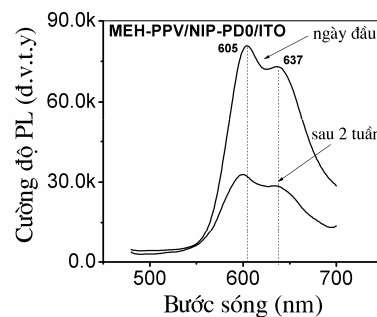
Hình 3.11. Phổ tán xạ Raman của màng: a) PEDOT thuần khiết (NIP-PD0) b) tổ hợp NIP-PD30 (30 wt.% nc-TiO₂)

Đặc trưng I-V của linh kiện ITO/NIP-PD15/Al (hình 3.17) thể hiện hiệu suất của linh kiện tăng (điện áp ngưỡng hoạt động giảm) khi màng NIP-PD15 được chế tạo với tốc độ quay phủ 3000 vòng/phút so với ở tốc độ 1000 và 2000 vòng/phút.

Tổ hợp MEH-PPV + nc-TiO₂ cũng có thể làm chậm quá trình ôxy hóa polymer PEDOT và MEH-PPV theo thời gian, do vậy tăng độ bền quang của mẫu (hình 3.18).



Hình 3.17. Đặc trưng I-V của linh kiện cấu trúc ITO/NIP-PD15/Al phụ thuộc vào tốc độ quay phủ



Hình 3.18. Sự suy giảm cường độ huỳnh quang theo thời gian của màng MEH-PPV/NIP-PD0/ITO a) và màng tổ hợp MEH-PPV/NIP-PD15/ITO b), ($\lambda_{\text{kích thích}} = 470 \text{ nm}$)

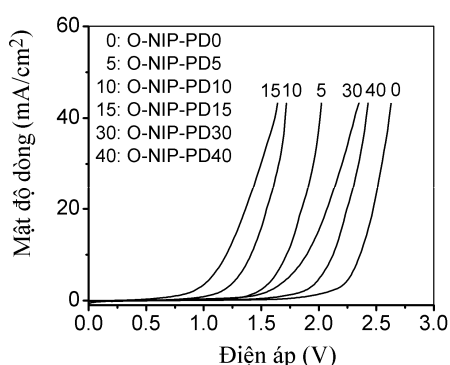
b. Linh kiện cấu trúc ITO/PEDOT+nc-TiO₂/MEH-PPV/Al

Linh kiện cấu trúc ITO/PEDOT + nc-TiO₂/MEH-PPV/Al có ITO đóng vai trò là anôt, màng tổ hợp PEDOT + nc-TiO₂ là lớp HTL, màng MEH-PPV là lớp phát quang và màng Al là catôt. Ký hiệu của các linh kiện được thể hiện trên bảng 3.7.

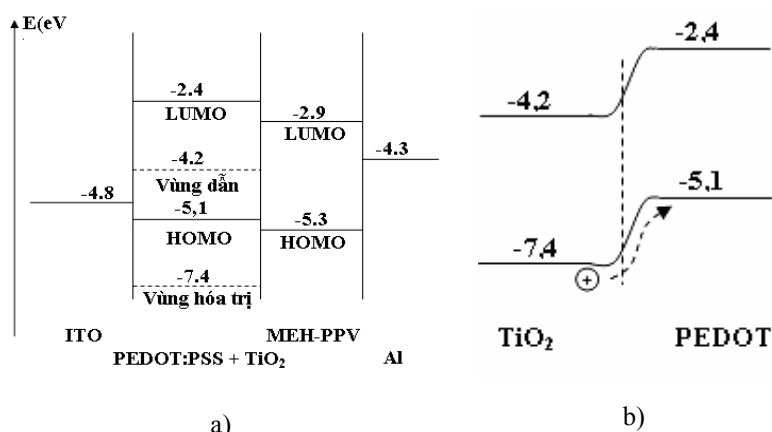
Bảng 3.7. Tên và thông số đặc trưng của các linh kiện OLED tổ hợp NIP-PD

Tên linh kiện	Cấu trúc	Kích thước của linh kiện
O-NIP-PD0	ITO/PEDOT/MEH-PPV/Al	* Diện tích của linh kiện là 4 mm ² . * Chiều dày các lớp: d _{ITO} = 100 nm; d _{NIP-PD} = 100 nm; d _{PEDOT} = 100 nm; d _{MEH-PPV} = 150 nm; d _{Al} = 200nm
O-NIP-PD5	ITO/NIP-PD5/MEH-PPV/Al	
O-NIP-PD10	ITO/NIP-PD10/MEH-PPV/Al	
O-NIP-PD15	ITO/NIP-PD15/MEH-PPV/Al	
O-NIP-PD30	ITO/NIP-PD30/MEH-PPV/Al	
O-NIP-PD40	ITO/NIP-PD40/MEH-PPV/Al	

Các OLED sử dụng màng tổ hợp NIP-PD có ngưỡng điện thế mở thấp và dòng lớn hơn so với OLED sử dụng lớp truyền lỗ trống thuần khiết (hình 3.20). Linh kiện O-NIP-PD15 (15 wt.% TiO₂) có đặc trưng I-V tốt nhất với giá trị điện áp ngưỡng hoạt động nhỏ nhất (1V). Điều này được giải thích bằng cơ chế truyền điện tích qua các biên tiếp xúc dị thể nanô, được thể hiện thông qua giản đồ các mức năng lượng (hình 3.8 a) và sự bẻ cong vùng năng lượng tại biên tiếp xúc (hình 3.8 b), tạo thế thuận lợi cho việc bơm và truyền lỗ trống trong lớp tổ hợp của PEDOT.



Hình 3.20. Đặc trưng I-V của các OLED đa lớp cấu trúc ITO/NIP-PD/MEH-PPV/Al



Hình 3.21. Giản đồ cấu trúc vùng năng lượng so với mức chân không của linh kiện ITO/NIP-PD/MEH-PPV/Al (a) và sự bẻ cong vùng năng lượng tại tiếp xúc PEDOT/TiO₂ (b) thuận lợi cho sự truyền lỗ trống

3.2. Vật liệu và linh kiện OLED với lớp phát quang tổ hợp nanô

Lớp phát quang có vai trò quan trọng nhất trong OLED, đó là nơi phát ra ánh sáng của linh kiện nhờ sự tái hợp phát xạ của các exciton, được tạo thành từ các cặp điện tử - lỗ trống bơm từ các điện cực. Tuy nhiên xác suất hình thành các exciton trong polymer thuần khiết chưa cao do các điện tích bị bắt giữ tại các bẫy (do các sai hỏng, lỗ hổng trong màng polymer xuất hiện trong quá trình quay phủ li tâm), vì thế hiệu suất phát quang của OLED polymer thuần khiết thấp. Sử dụng lớp phát quang từ vật liệu tổ hợp nanô có thể khắc phục một phần các hạn chế nêu trên.

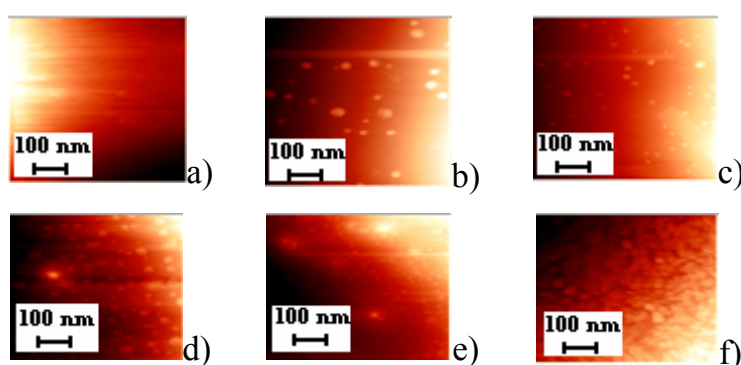
3.2.1. Vật liệu

Màng tổ hợp NIP cấu trúc MEH-PPV + nc-TiO₂ được chế tạo bằng phương pháp quay phủ li tâm dung dịch hỗn hợp của MEH-PPV và bột nanô TiO₂ (5 nm) trên đế thủy tinh ITO. Ký hiệu và các thông số của các mẫu được thể hiện trong bảng 3.9.

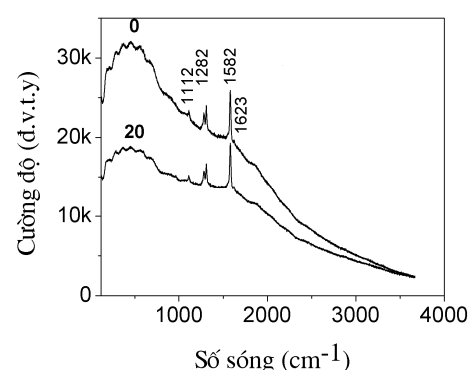
Kết quả chụp ảnh AFM (hình 3.23) và phổ tán xạ Raman (hình 3.24) cho thấy tổ hợp MEH-PPV + nc-TiO₂ có nhiều biên tiếp xúc dị thể tạo bởi polymer MEH-PPV bao quanh các nanô TiO₂ và không làm thay đổi cấu trúc hóa học của polymer MEH-PPV.

Bảng 3.9. Ký hiệu và các thông số đặc trưng của màng tổ hợp NIP-MEH

Tên mẫu	Hàm lượng nc-TiO ₂ (%.wt)	Chiều dày trung bình của màng (nm)
NIP-MEH0	0	150
NIP-MEH10	10	150
NIP-MEH20	20	150
NIP-MEH30	30	150
NIP-MEH40	40	150
NIP-MEH50	50	150

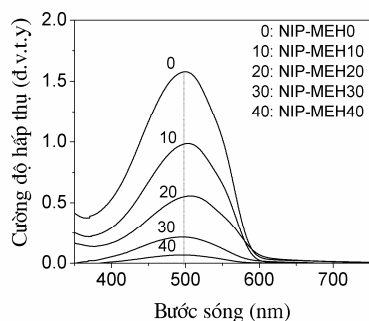


Hình 3.23. Ảnh AFM của các màng polymer tổ hợp kiểu NIP có cấu trúc MEH-PPV + nc-TiO₂ với các nồng độ khác nhau của nc-TiO₂: a)NIP-MEH0; b)NIP-MEH10; c)NIP-MEH20; d)NIP-MEH30; e)NIP-MEH40; f)NIP-MEH50.

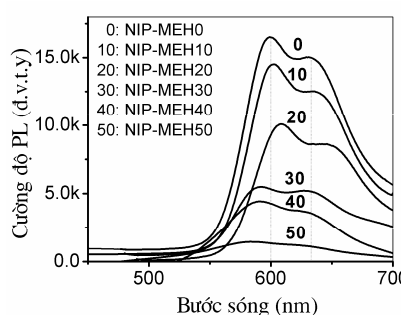


Hình 3.24. Phổ tán xạ Raman của màng polymer thuần khiết MEH-PPV (0) và màng tổ hợp NIP-MEH20 (20)

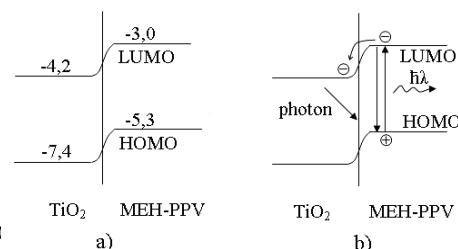
Kết quả đo phổ hấp thụ (hình 3.25) và huỳnh quang (3.26) cho thấy các mẫu tổ hợp NIP-MEH có cường độ hấp thụ, huỳnh quang suy giảm (hiệu ứng dập tắt quang huỳnh quang (photoluminescence quenching)) và có sự dịch đỉnh phổ so với mẫu thuần khiết.



Hình 3.25 Phổ hấp thụ của màng thuần khiết MEH-PPV và tổ hợp NIP-MEH với các nồng độ của TiO₂



Hình 3.26. Phổ quang huỳnh quang của màng thuần khiết MEH-PPV và tổ hợp NIP-MEH, $\lambda_{\text{kích thích}} = 470 \text{ nm}$.



Hình 3.27. Sơ đồ mô tả tiếp xúc giữa TiO₂ với MEH-PPV trước a) và sau khi nhận kích thích photon b), $\lambda_{\text{kích thích}} = 470 \text{ nm}$.

Hiệu ứng dập tắt quang huỳnh quang được giải thích bằng giả thiết về sự hình thành các biên tiếp xúc và cơ chế truyền điện tích (charge transfer) tại bề mặt tiếp xúc nanô/polymer là có tính thuyết phục nhất (hình 3.27). Photon kích thích có năng lượng 2,6 eV (bước sóng kích thích 470 nm) lớn hơn năng lượng vùng cấm của MEH-PPV (2,3 eV) và nhỏ hơn của TiO₂ (3,2 eV). Do vậy các photon này chỉ kích thích được các điện tử ở mức HOMO nhảy lên mức LUMO của MEH-PPV, để lại vùng HOMO các lỗ trống. Các điện tử này sẽ khuếch tán sang vùng dẫn của TiO₂ (truyền điện tích). Điều này làm cho số lượng điện tử trong polymer MEH-PPV giảm, làm giảm xác suất hình thành exciton đơn trong polymer dẫn đến giảm cường độ quang huỳnh quang của các mẫu tổ hợp.

Đây là kết quả thực nghiệm về hiệu ứng phân ly và truyền điện tích qua các tiếp xúc hạt nanô/polymer. Đối với một linh kiện quang điện tử, chẳng hạn như pin mặt trời, thì sự truyền điện tích có tác dụng nâng cao hiệu suất phát quang cho linh kiện vì các điện tích có thể truyền qua được các biên tiếp xúc nanô nên giảm tần suất bị bắt giữ tại các bẫy trong nền polymer. Điều này sẽ được phân tích kỹ hơn trong phần nghiên cứu về đặc trưng I-V của linh kiện.

Sự dịch đỉnh phổ hấp thụ và huỳnh quang của các mẫu tổ hợp còn cho thấy các hạt nanô TiO₂ có ảnh hưởng tới chiều dài liên kết của chuỗi polymer.

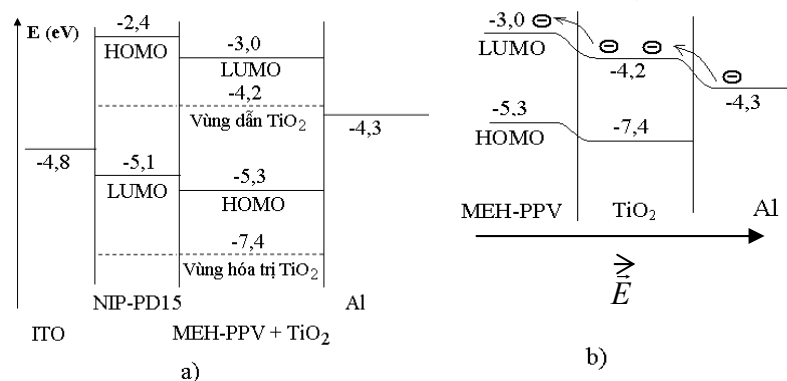
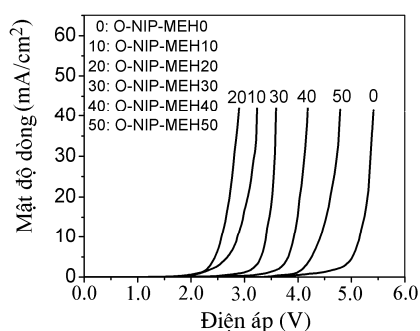
3.2.2. Linh kiện cấu trúc ITO/NIP-PD15/MEH-PPV + nc-TiO₂/Al

Linh kiện cấu trúc ITO/NIP-PD15/MEH-PPV + nc-TiO₂/Al có ITO đóng vai trò là anốt, màng tổ hợp NIP-PD là lớp HTL, màng tổ hợp MEH-PPV + nc-TiO₂ là lớp phát quang và màng Al là catốt. Ký hiệu các mẫu được thể hiện trong bảng 3.12.

Bảng 3.12. Ký hiệu và cấu trúc của các linh kiện OLED O-NIP-MEH

Tên linh kiện	Cấu trúc	Kích thước của linh kiện
O-NIP-MEH0	ITO/NIP-PD15/NIP-MEH0/Al	* Diện tích của linh kiện là 4 mm ² . * Chiều dày các lớp: d _{ITO} = 100 nm; d _{NIP-PD15} = 100 nm; d _{NIP-MEH} = 150 nm; d _{Al} = 200nm
O-NIP-MEH10	ITO/NIP-PD15/NIP-MEH10/Al	
O-NIP-MEH20	ITO/NIP-PD15/NIP-MEH20/Al	
O-NIP-MEH30	ITO/NIP-PD15/NIP-MEH30/Al	
O-NIP-MEH40	ITO/NIP-PD15/NIP-MEH40/Al	

Đặc trưng I-V của các linh kiện cho thấy so với OLED sử dụng polymer thuần khiết (O-NIP-MEH0), các OLED tổ hợp đều có đặc trưng I-V tốt hơn, thể hiện ở giá trị ngưỡng của điện áp hoạt động thấp hơn (hình 3.29). Kết quả này cho thấy các linh kiện tổ hợp có hiệu suất phát quang cao hơn linh kiện thuần khiết. Trong đó, linh kiện O-NIP-MEH20 (20 wt.% nc-TiO₂) có hiệu suất phát quang cao nhất, điện áp ngưỡng hoạt động có giá trị nhỏ nhất là 2,2 V.



Hình 3.29. Đặc trưng I-V của các OLED cấu trúc ITO/NIP-PD15/NIP-MEH/Al, đo ngay sau khi chế tạo

Hình 3.30. Giản đồ các mức năng lượng của OLED cấu trúc ITO/NIP-PD15/MEH-PPV + nc-TiO₂/Al (a) và sự truyền điện tử từ catốt Al qua các biên tiếp xúc dị thể Al/TiO₂ và TiO₂/MEH-PPV dưới tác dụng của điện trường với sự uốn cong vùng năng lượng tại biên tiếp xúc (b)

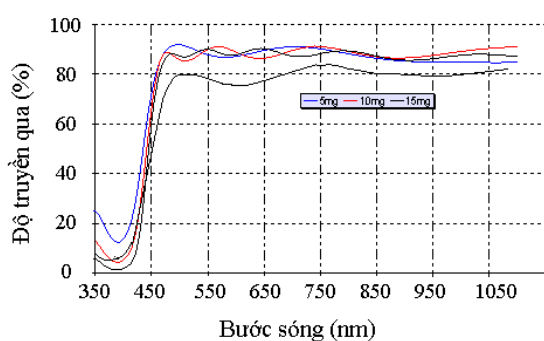
Điều này được giải thích bằng cơ chế truyền điện tích qua các biên tiếp xúc dị thể nano, được thể hiện thông qua giản đồ các mức năng lượng (hình 3.30). Nhờ có các mức năng lượng trung gian như minh họa trên hình 3.30 (b) mà các điện tích, đặc biệt là điện tử có thể vượt qua các biên tiếp xúc dị thể MEH-PPV/TiO₂ một cách dễ dàng hơn, do đó xác suất hình thành các exciton tăng lên. TiO₂ trong MEH-PPV có tác dụng thúc đẩy điện tử chuyển động từ catốt Al vào lớp phát quang, làm cho sự cân bằng tốc độ tiêm lỗ trống và điện tử từ các điện cực vào lớp phát quang MEH-PPV được cải thiện, do đó nâng cao hiệu suất phát quang cho linh kiện.

3.3. Vật liệu và linh kiện OLED đầy đủ các lớp tổ hợp nano

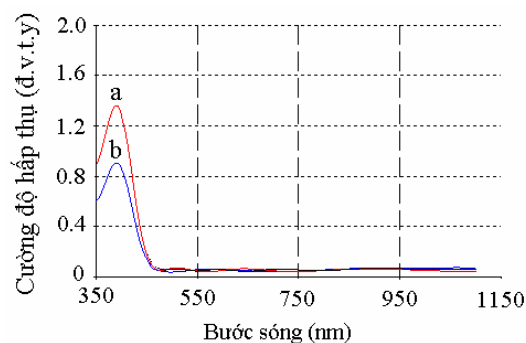
3.3.1. Màng đa lớp nano truyền điện tử Alq₃/nc-LiF

Lớp chuyển tiếp Alq₃/LiF được chế tạo bằng cách bốc bay nhiệt LiF lên trên Alq₃ để tạo tiếp xúc Al/LiF/Alq₃ thay cho tiếp xúc Al/Alq₃ nhằm làm tăng mật độ điện tử tiêm từ catốt vào lớp truyền điện tử Alq₃, góp phần làm tăng hiệu suất phát quang cho OLED.

Màng tổ hợp Alq₃/nc-LiF có độ truyền qua cao trong vùng khả kiến (80%) (hình 3.31). Màng Alq₃/nc-LiF độ rộng vùng cấm không thay đổi so với độ rộng vùng cấm của Alq₃ (hình 3.32).



Hình 3.31. Phổ truyền qua của các màng Alq₃ (với khối lượng sử dụng bốc bay là 5 mg, 10 mg, 15 mg) và màng tổ hợp Alq₃/LiF (đường phổ dưới cùng)



Hình 3.32. Phổ hấp thụ của màng truyền điện tử Alq₃ thuần khiết (a) (khối lượng sử dụng bốc bay là 10 mg) và tổ hợp hữu cơ/vô cơ Alq₃/LiF

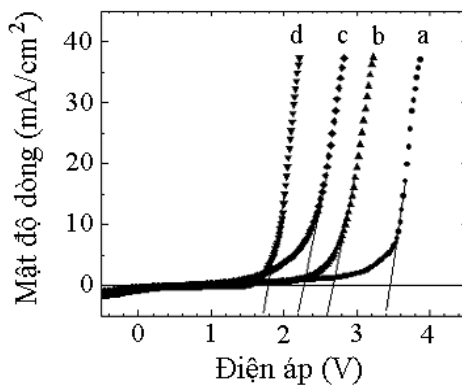
3.3.2. Linh kiện

Để khảo sát ảnh hưởng của các vật liệu tổ hợp nano lên điện thế ngưỡng hoạt động của OLED, chúng tôi đã chế tạo linh kiện với cấu trúc từ đơn lớp đến đa lớp polymer và đầy đủ các lớp (anốt, HTL, EL, SCL và catốt). Các linh kiện đó là:

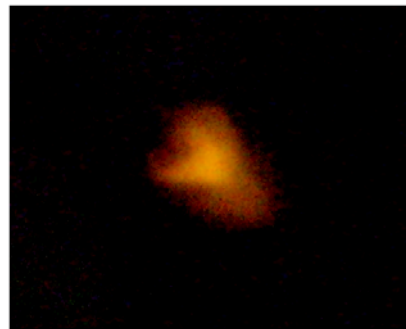
- ITO/MEH-PPV/Al (ký hiệu là SMED), đơn lớp polymer;
- ITO/PEDOT/MEH-PPV/Al (PPMD), hai lớp polymer thuần khiết;
- ITO/PEDOT + nc-TiO₂/MEH-PPV + nc-TiO₂/Al (PMCD), HTL và EL là tổ hợp của PEDOT và MEH-PPV với TiO₂ tương ứng;
- ITO/PEDOT + nc-TiO₂ /MEH-PPV + nc-TiO₂ /LiF/Al (MMCD), có thêm lớp tiếp xúc nông (SCL) (nc-LiF)

Kết quả khảo sát đặc trưng I-V của các OLED trên (hình 3.33) bao gồm:

(i) Linh kiện đầy đủ các lớp như MMCD, cả điện thế ngưỡng và dòng ngược đều có giá trị nhỏ nhất, chứng tỏ sự cân bằng tốc độ tiêm hạt tải (điện tử và lỗ trống) đã đạt được nhờ các lớp HTL và SCL được bổ sung trong linh kiện, do vậy linh kiện MMCD có hiệu suất phát quang lớn nhất. Hình 3.34 là ảnh điện huỳnh quang của linh kiện MMCD.



Hình 3.33. Đặc trưng I-V của các linh kiện có cấu trúc khác nhau: (a)SMED; (b)PPMD; (c)PMCD; (d)MMCD



Hình 3.34. Ảnh điện huỳnh quang của linh kiện đầy đủ các lớp tổ hợp MMCD

(ii) PEDOT tinh khiết được sử dụng làm lớp HTL đã thúc đẩy sự tiêm hạt tải (lỗ trống) từ anốt ITO vào trong lớp phát quang phủ trên HTL dẫn đến đặc trưng I-V được cải thiện đáng kể. Vì thế điện thế ngưỡng giảm từ 3,4V xuống còn 2,6V (đường cong “b” của linh kiện PPMD).

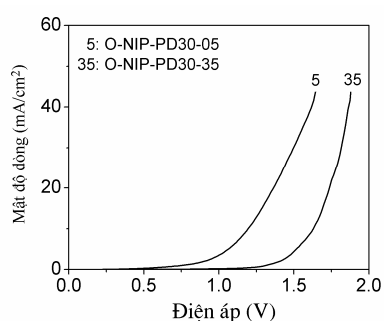
(iii) Các hạt nanô tinh thể ôxit trong cả lớp phát quang và lớp truyền lỗ trống đã góp phần đáng kể làm cho điện thế ngưỡng của linh kiện (đường cong “c” của linh kiện PMCD).

Các kết quả trên được giải thích như sau: các hạt nanô vô cơ trong polymer đã tạo ra các biên tiếp xúc nanô/polymer, do vậy các điện tử sau khi được bơm vào từ catốt có thể truyền qua các biên tiếp xúc này và tránh bị rơi vào các lỗ hổng - vốn là

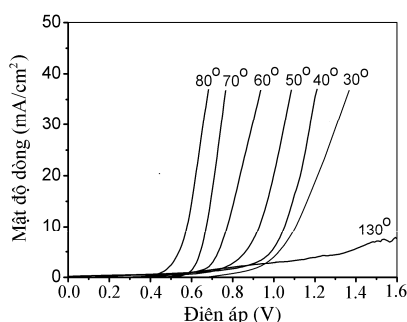
các tâm bắt điện tử trong polymer. Điều này làm cho dòng tiêm điện tử gần bằng với dòng tiêm lỗ trống, tức là làm tăng hệ số γ cũng như hiệu suất phát quang η_r và ϕ_r . Do đó hiệu suất lượng tử điện huỳnh quang của OLED đa lớp trong đó sử dụng màng tổ hợp cấu trúc nano cao hơn so với OLED đa lớp chỉ sử dụng các màng polymer thuần khiết và OLED đơn lớp.

3.4. Một số yếu tố ảnh hưởng đến đặc trưng I-V của OLED tổ hợp

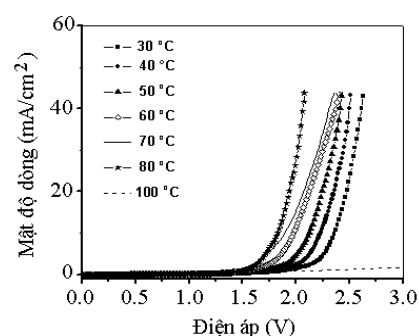
Các kết quả nghiên cứu trên cho thấy ngoài hàm lượng của nc-TiO₂, tốc độ quay phủ là các yếu tố chính thì kích thước của hạt nano (hình 3.35), nhiệt độ môi trường làm việc (hình 3.36 và 3.37), thời gian hoạt động (hình 3.38) cũng ảnh hưởng đáng kể lên tính chất quang, điện của vật liệu và linh kiện tổ hợp. Kết quả còn cho thấy linh kiện tổ hợp có các thông số tốt hơn linh kiện thuần khiết. Linh kiện tổ hợp có hiệu suất phát quang cao hơn khi kích thước hạt nano trong tổ hợp là 5nm, hoạt động tốt ở nhiệt dưới 130 °C.



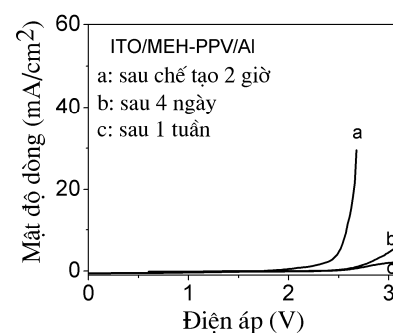
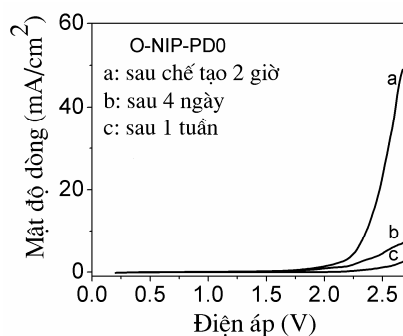
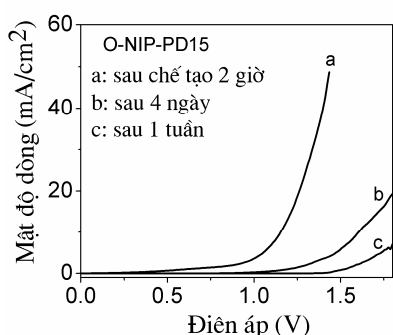
Hình 3.35. Đặc trưng I-V của các OLED: O-NIP-PD30-05 (5 nm-TiO₂) và O-NIP-PD30-35 (35 nm-TiO₂)



Hình 3.36. Đặc trưng I-V phụ thuộc nhiệt độ của linh kiện ITO/NIP-PD15/MEH-PPV/Al.



Hình 3.37. Đặc trưng I-V phụ thuộc nhiệt độ của linh kiện ITO/NIP-PD0/MEH-PPV/Al.



Hình 3.38. Đặc trưng I-V của các OLED: đa lớp tổ hợp O-NIP-PD15, đa lớp thuần khiết O-NIP-PD0, đơn lớp ITO/MEH-PPV/Al đo tại các thời điểm khác nhau sau chế tạo

CHƯƠNG 4. NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT QUANG VÀ ĐIỆN CỦA VẬT LIỆU TỔ HỢP PON DÙNG CHO OLED PHÁT XẠ ĐẢO

OLED tổ hợp nano kiểu NIP là linh kiện sử dụng vật liệu tổ hợp kiểu NIP được chế tạo theo cấu trúc của OLED đa lớp, trong đó cửa sổ thoát ánh sáng là anốt trong suốt. Đó là các OLED phát xạ thuận. Anốt trong suốt trong OLED thuận thường là lớp ITO (Indium - Tin - Oxide) phủ trên thủy tinh. ITO có nhiều ưu điểm như công thoát khá cao, giàu lỗ trống, có độ trong suốt cao trong vùng khả kiến, đặc biệt màng có độ sạch cao do được chế tạo trong chân không.

Tuy nhiên, do anốt ITO phải chế tạo bằng các phương pháp hiện đại như CVD, phún xạ cao tần, bốc bay chùm tia điện tử, ... giá thành của sản phẩm vì thế thường là cao. Hơn nữa các nguyên tử In và Sn của ITO dễ khuếch tán sang lớp phát quang, làm giảm tuổi thọ và hiệu suất phát quang của linh kiện. Vì vậy, việc tìm kiếm khả năng chế tạo OLED phát xạ ngược (ánh sáng phát ra qua catốt trong suốt) đang là hướng nghiên cứu có tính thời sự và cấp thiết.

Xuất phát từ những thực tế trên, chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu công nghệ chế tạo vật liệu tổ hợp với cấu trúc màng mỏng polymer phủ trên lớp xốp nano ôxit titan (tổ hợp kiểu PON - polymer on nanocrystal) sử dụng trong linh kiện OLED phát xạ ngược.

4.1. Màng xốp nano TiO_2 chế tạo bằng phương pháp ôxi hóa nhiệt

Với các ưu điểm nổi bật như độ bền hóa học cao, không độc hại, ôxit kim loại titan (TiO_2) được sử dụng rộng rãi với vai trò là chất nhường điện tích (donor) trong các linh kiện quang điện tử hữu cơ, đặc biệt là trong các pin mặt trời nhạy quang.

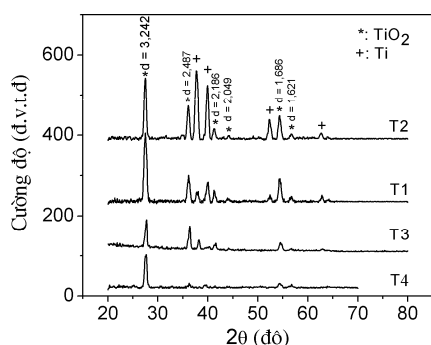
Các lá kim loại Ti có kích thước 5 x 5 x 2 (mm) được ôxi hóa nhiệt với khoảng thời gian 1; 1,5; 2 và 3 giờ tại 700 °C nhằm tạo ra lớp màng TiO_2 xốp cấu trúc nano.

Cấu trúc tinh thể và hình thái học bề mặt của màng được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (hình 4.1) và FESEM (hình 4.2). Kết quả cho thấy các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho cấu trúc pha rutile của nano tinh thể TiO_2 (hình 4.1), trong đó đỉnh ứng với mặt (100) ($d = 0,324$ nm) có cường độ mạnh nhất, cho thấy sự phát triển của các thanh nano được ưu tiên theo hướng [100]. Mật độ các thanh nano TiO_2 trên bề

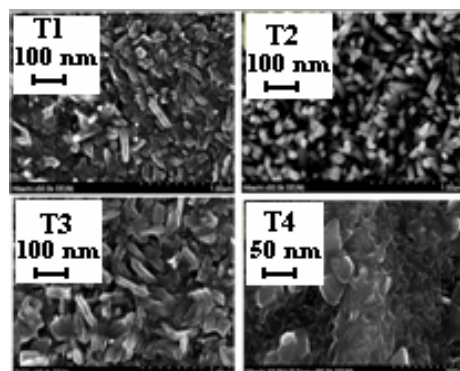
Bảng 4.1. Ký hiệu và thông số đặc trưng của màng nano TiO_2 được chế tạo bằng phương pháp ôxi hóa nhiệt ở nhiệt độ 700 °C

<i>Ký hiệu</i>	<i>Thời gian chế tạo</i>
T1	t = 1 giờ
T2	t = 1,5 giờ
T3	t = 2 giờ
T4	t = 3 giờ

mặt titan là khá lớn, kích thước và định hướng của các thanh nanô phụ thuộc mạnh vào chế độ ủ nhiệt (hình 4.2). Màng T2 có cấu trúc xốp, các thanh nanô định hướng rõ rệt, trong khi đó các màng khác có cấu trúc xếp chặt, các thanh nanô định hướng tự do.



Hình 4.1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các màng nanô TiO_2 được chế tạo bằng phương pháp ôxi hóa nhiệt



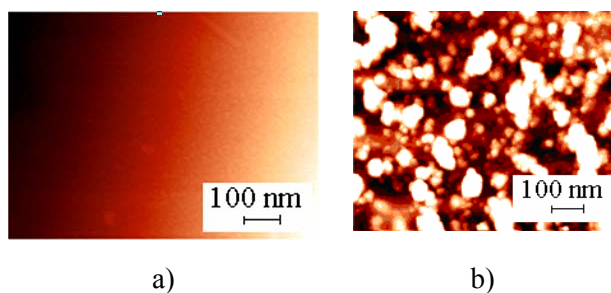
Hình 4.2. Ảnh FESEM của các màng nanô TiO_2 được chế tạo bằng phương pháp ôxi hóa nhiệt, $T = 700^\circ\text{C}$, $t = 1, 1.5, 2$ và 3 giờ

4.2. Vật liệu và linh kiện OLED từ lớp truyền lỗ trống tổ hợp PON

4.2.1. Chuyển tiếp dị chất Ti//nc- TiO_2 /PEDOT

Các mẫu được chế tạo bằng phương pháp quay phủ li tâm màng PEDOT ở tốc độ 3000 vòng/phút lên trên màng xốp nanô TiO_2 trên đế Ti. Ký hiệu các mẫu được thể hiện trên bảng 4.2.

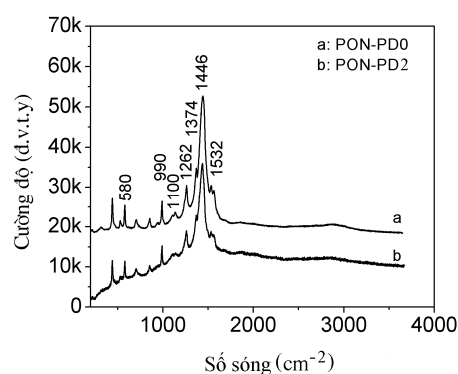
Kết quả chụp ảnh AFM (hình 4.4) và phổ tán xạ Raman (hình 4.5) cho thấy tổ hợp PON-PD cũng là sự tổ hợp cơ học, với sự xuất hiện của rất nhiều biên tiếp xúc dị thể nanô PEDOT/nc- TiO_2 .



Hình 4.4. Ảnh AFM của màng: a) PEDOT thuần khiết; b) màng tổ hợp PON-PD2

Bảng 4.2. Ký hiệu và các thông số đặc trưng của các mẫu tổ hợp PON-PD

Số TT	Ký hiệu mẫu	Cấu trúc mẫu
1	PON-PD0	PEDOT/Ti
2	PON-PD1	PEDOT/T1/Ti
3	PON-PD2	PEDOT/T2/Ti
4	PON-PD3	PEDOT/T3/Ti
5	PON-PD4	PEDOT/T4/Ti



Hình 4.5. Phổ tán xạ Raman: a) màng thuần khiết PON-PD0 và b) màng tổ hợp PON-PD2

4.2.2. Linh kiện cấu trúc Ti/nc-TiO₂/PEDOT/MEH-PPV/Al

Linh kiện Ti/nc-TiO₂/PEDOT/MEH-PPV/Al có Ti đóng vai trò là vật dẫn được “gắn” trực tiếp với lớp nc-TiO₂ (vai trò anốt), màng tổ hợp PON-PD là lớp HTL, màng MEH-PPV là lớp phát quang và Al là catốt. Ký hiệu và các thông số đặc trưng cho các linh kiện được tóm tắt trong bảng 4.3.

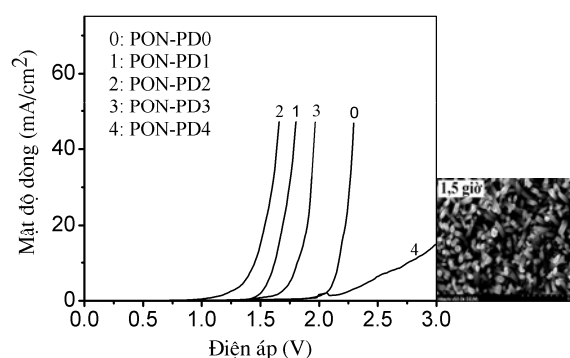
Hình 4.7 thể hiện đặc trưng I-V của các linh kiện OLED cấu trúc PON-PD. Kết quả cho thấy các linh kiện tổ hợp O-PON-PD1, O-PON-PD2, O-PON-PD3 có điện áp mở thấp hơn, với các giá trị lần lượt là 1,6V, 1,5V và 1,3 V, theo thứ tự tương ứng, so với giá trị điện áp mở 2,1 V của OLED thuần khiết O-PON-PD0.

Linh kiện O-PON-PD2 (màng TiO₂ cấu trúc xốp, các thanh nanô định hướng rõ rệt (màng T2)) có điện áp mở thấp nhất, cho thấy hiệu suất của linh kiện lớn nhất, trong khi đó linh kiện O-PON-PD4 (màng có các thanh nanô kết tụ thành đám lớn, xếp chặt) lại có đường I-V gần như tuyến tính.

Điều này cho thấy cấu trúc tổ hợp PON của màng polymer với màng nanô xốp chứa nhiều biên tiếp xúc polymer/nc-TiO₂ mà sự phân ly và truyền điện tích qua đó sẽ có hiệu suất cao hơn cả. Điều này rất có lợi cho việc nâng cao hiệu suất của các linh kiện quang điện tử hữu cơ như OLED, pin mặt trời... Kết quả này cho thấy triển vọng của màng tổ hợp PON và màng nanô xốp đối với các ứng dụng quang điện tử, là cơ sở để phát triển tiếp hướng nghiên cứu này đối với lớp màng phát quang trong OLED được trình bày sau đây.

Bảng 4.3. Ký hiệu và cấu trúc lớp của linh kiện OLED chứa lớp truyền lỗ trống kiểu PON-PD

Tên linh kiện	Cấu trúc	Thông số đặc trưng cấu trúc
O-PON-PD0	Ti/PEDOT/MEH-PPV/Al	* Kích thước linh kiện: 4 mm ²
O-PON-PD1	Ti/T1/PEDOT/MEH-PPV/Al	* Chiều dày các lớp: d _{PEDOT} = 100 nm; d _{MEH-PPV} = 150 nm; d _{Al} = 200 nm
O-PON-PD2	Ti/T2/PEDOT/MEH-PPV/Al	
O-PON-PD3	Ti/T3/PEDOT/MEH-PPV/Al	
O-PON-PD4	Ti/T4/PEDOT/MEH-PPV/Al	



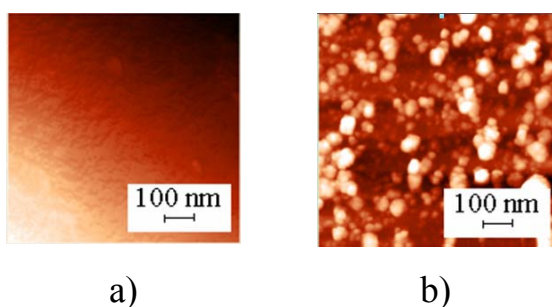
Hình 4.7. Đặc trưng I-V của các OLED đa lớp cấu trúc Ti/TiO₂/PEDOT/MEH-PPV/Al và màng nanô TiO₂ sử dụng để tạo tổ hợp PON-PD2 cho linh kiện O-PON-PD2 có hiệu suất cao nhất

4.3. Vật liệu và linh kiện OLED từ lớp phát quang tổ hợp PON

4.3.1. Chuyển tiếp dị chất MEH-PPV/nc-TiO₂/Ti

Màng tổ hợp phát quang PON-MEH được chế tạo bằng phương pháp quay phủ li tâm dung dịch MEH-PPV thuần khiết lên trên màng nanô xốp TiO₂ trên đế kim loại Ti. Kết quả cho thấy màng tổ hợp có rất nhiều biên tiếp xúc nanô MEH-PPV/nc-TiO₂ (hình 4.9b).

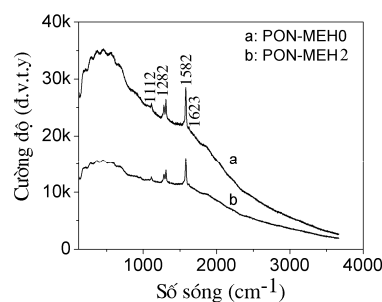
Phổ tán xạ Raman của màng MEH-PPV thuần khiết và màng tổ hợp PON-MEH2 (hình 4.10) cho thấy tổ hợp PON-MEH cũng là sự tổ hợp cơ học tạo ra nhiều biên tiếp xúc polymer/nanô.



Hình 4.9. Ảnh AFM của màng thuần khiết (a) và màng tổ hợp PON-MEH2 (b)

Bảng 4.4. Ký hiệu và thông số đặc trưng của các màng tổ hợp PON-MEH

Tên mẫu	Cấu trúc màng tổ hợp	Chiều dày màng MEH-PPV (nm)
PON-MEH0	MEH-PPV/Ti	150
PON-MEH1	MEH-PPV/T1/Ti	150
PON-MEH2	MEH-PPV/T2/Ti	150
PON-MEH3	MEH-PPV/T3/Ti	150
PON-MEH4	MEH-PPV/T4/Ti	150

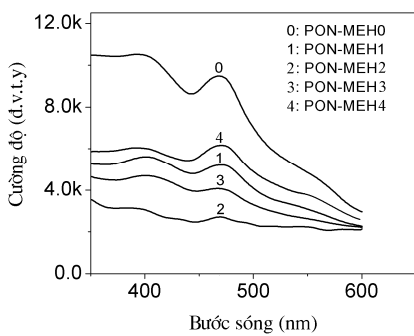


Hình 4.10. Phổ tán xạ Raman của màng thuần khiết và màng tổ hợp PON-MEH2

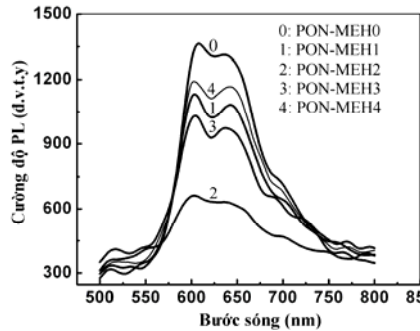
Hình 4.11 trình bày phổ PLE nhận được trên các màng PON-MEH, đỉnh phổ PLE của các PLE của các mẫu nhận được có giá trị lân cận bước sóng 470 nm. Do vậy bước sóng 470 nm được lựa chọn để nghiên cứu phổ huỳnh quang của các mẫu tổ hợp nanô.

Hình 4.12 thể hiện phổ quang huỳnh quang của màng tổ hợp kiểu PON có cấu trúc MEH-PPV/nc-TiO₂ được kích thích bằng đèn Xenon, chùm tia có bước sóng 470 nm. Kết quả cho thấy dập tắt huỳnh quang polymer đã xảy ra trên các mẫu tổ hợp PON. Đặc biệt là, cường độ huỳnh quang của màng PON-MEH2 (MEH-PPV/màng nanô TiO₂ (T2) xốp, thanh nanô định hướng rõ rệt) suy giảm mạnh nhất so với cường độ PL của màng thuần khiết. Đó là hiện tượng dập tắt huỳnh quang, như đã biết được giải thích bởi sự phân ly và truyền điện tích tại biên tiếp xúc hạt nanô/polymer. Kết quả về phổ quang huỳnh quang khi mẫu được kích thích bởi chùm tia bước sóng ngắn

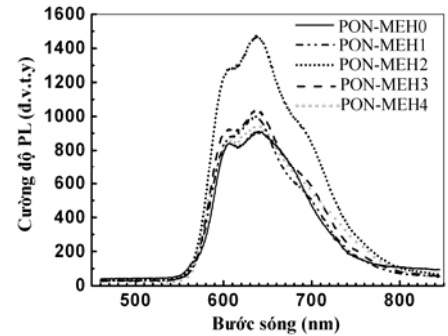
(325 nm) nhận được có bức tranh ngược lại (hình 4.13). Đó là hiệu ứng quang huỳnh quang tăng cường của các mẫu tổ hợp. Đặc biệt là cường độ PL của màng PON-MEH2 (MEH-PPV/màng nanô TiO₂ (T2) xốp, thanh nanô định hướng rõ rệt) tăng mạnh hơn cả. Hiện tượng này được giải thích là do sự truyền năng lượng cộng hưởng Fröster (FRET) không phát xạ (non-radiative) từ các thanh nanô TiO₂ sang MEH-PPV khi được kích thích bởi photon năng lượng lớn (như đã giải thích đối với tổ hợp PVK + nc-TiO₂).



Hình 4.11. Phổ kích thích huỳnh quang của các màng polymer tổ hợp cấu trúc nanô MEH-PPV/TiO₂ trên đế Ti



Hình 4.12. Phổ quang huỳnh quang của màng MEH-PPV và tổ hợp PON-MEH, $\lambda_{\text{kích thích}} = 470$ nm. Hiệu ứng dập tắt quang huỳnh quang.



Hình 4.13. Phổ quang huỳnh quang màng MEH-PPV và tổ hợp PON-MEH, $\lambda_{\text{kích thích}} = 325$ nm. Hiệu ứng quang huỳnh quang tăng cường.

Hiệu ứng dập tắt huỳnh quang và huỳnh quang tăng cường thể hiện trên cùng một mẫu dưới kích thích bởi năng lượng photon khác nhau đều dẫn đến sự hình thành và dịch chuyển điện tích trên các biên tiếp xúc dị chất polymer/ôxít vô cơ. Đối với các linh kiện quang phi tuyến, thí dụ laser polymer, kích thích photon năng lượng cao sẽ làm tăng hiệu suất của laser. Trong nghiên cứu linh kiện quang điện hoá hoặc pin mặt trời thì hiệu ứng dập tắt huỳnh quang có thể xem như một phép kiểm tra tính chất phân ly và truyền điện tích về hai phía điện cực. Dập tắt huỳnh quang càng mạnh thì hiệu suất chuyển hóa quang năng càng cao. Tổ hợp PON-MEH2 bị dập tắt huỳnh quang mạnh nhất ($\lambda_{\text{kích thích}} = 470$ nm) và tăng cường quang huỳnh quang cũng mạnh nhất ($\lambda_{\text{kích thích}} = 325$ nm). Kết quả này cho thấy màng PON-MEH2 thích hợp hơn cả cho ứng dụng làm lớp nhạy quang cho pin mặt trời hữu cơ. Đó là vì sự phân ly và truyền điện tích xảy ra rất mạnh ở màng PON-MEH2 đảm bảo cho các điện tích sau khi bị phân ly trên bề mặt tiếp xúc MEH-PPV/ nc-TiO₂ sẽ truyền qua các điện cực tạo ra dòng quang điện ở mạch ngoài. Các mẫu còn lại thích hợp cho ứng dụng OLED.

4.3.2. Linh kiện đa lớp Ti/nc-TiO₂/MEH-PPV/Al

Các linh kiện cấu trúc kiểu Ti/nc-TiO₂/MEH-PPV/Al có Ti đóng vai trò vật dẫn được “gắn” trực tiếp với lớp nc-TiO₂ (đóng vai trò anốt), lớp tổ hợp PON-MEH là lớp phát quang và Al là catốt. Catốt Al được bốc bay nhiệt lên trên màng tổ hợp PON-MEH.

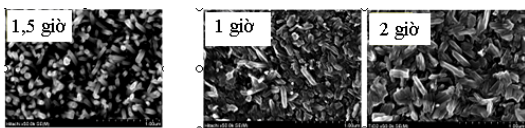
Các linh kiện đều có đặc trưng I-V của một điốt có khả năng hoạt động tốt,

điện áp ngưỡng hoạt động thấp. Phân tích kết quả nhận được từ đặc trưng I-V của linh kiện, thu được: tổ hợp kiểu PON-MEH2 thích hợp hơn cho ứng dụng làm pin mặt trời. Đó là do mẫu PON-MEH2 có sự truyền điện tích qua các biên tiếp xúc MEH-PPV/nc-TiO₂ tốt nhất (hiệu ứng dập tắt quang huỳnh quang mạnh nhất), dòng tăng nhanh (kết quả đo đặc trưng I-V), do đó các điện tích dễ dàng được chuyển về hai điện cực tạo thành dòng quang điện (hình 4.19).

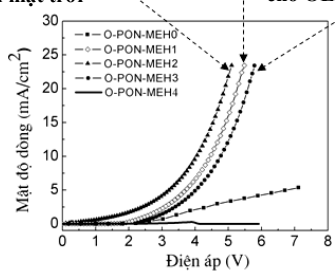
Trong khi đó các tổ hợp còn lại thích hợp hơn cho ứng dụng làm OLED, trong đó nc-TiO₂:Ti có tính chất giống In₂O₃:Sn (ITO) đóng vai trò anốt, tiếp xúc Ti/nc-TiO₂ có tính ômic hơn Ag/ITO (khi sử dụng keo bạc gắn lên anốt ITO).

Bảng 4.5. Ký hiệu và các thông số của các linh kiện O-PON-PD

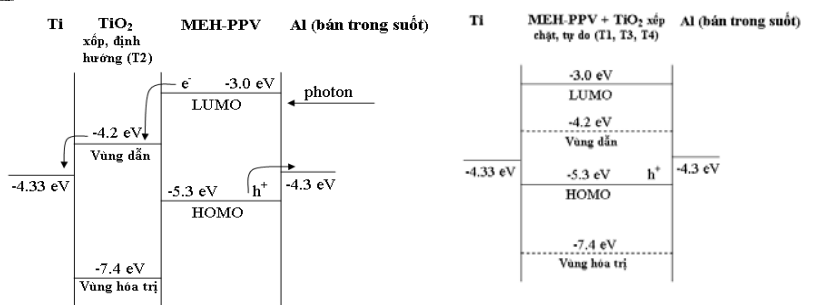
Tên linh kiện	Cấu trúc	Thông số cấu trúc
O-PON-MEH0	Ti/MEH-PPV/Al	* Kích thước linh kiện: 4 mm ² * Chiều dày các lớp: d _{MEH-PPV} = 150 nm; d _{Al} = 200 nm
O-PON-MEH1	Ti/T1/MEH-PPV/Al	
O-PON-MEH2	Ti/T2/MEH-PPV/Al	
O-PON-MEH3	Ti/T3/MEH-PPV/Al	
O-PON-MEH4	Ti/T4/MEH-PPV/Al	



Thích hợp hơn cho pin mặt trời (1.5 giờ) / Thích hợp hơn cho OLED (1 giờ, 2 giờ)



Hình 4.18. Đặc trưng I-V của các linh kiện tổ hợp kiểu PON cấu trúc Ti/PON-MEH/Al



Hình 4.19. Giản đồ các mức năng lượng và nguyên lý hoạt động của pin mặt trời cấu trúc Ti/PON-MEH2/Al

Hình 4.20. Giản đồ các mức năng lượng và nguyên lý hoạt động của OLED cấu trúc Ti/PON-MEH2/Al

KẾT LUẬN CHUNG

1. Polymer dẫn điện với cấu trúc vùng cấm năng lượng tạo ra bởi khe năng lượng giữa HOMO (orbital phân tử bị chiếm cao nhất) và LUMO (orbital phân tử không bị chiếm thấp nhất) dễ biến tính hơn vật liệu bán dẫn vô cơ. Vì thế polymer dẫn đang là đối tượng nghiên cứu rất có triển vọng trong các lĩnh vực ứng dụng, đặc biệt là quang điện tử hữu cơ như điốt phát quang hữu cơ (OLED), laser polymer, pin mặt trời, v.v....

Tổ hợp NIP (hạt nanô ôxít trộn trong polymer) và PON (lớp polymer phủ trên màng xốp nanô) là hai dạng tổ hợp của polymer dẫn điện với các cấu trúc nanô được sử dụng làm vật liệu để chế tạo các lớp phát quang, lớp truyền lỗ trống thay cho các lớp polymer thuần khiết nhằm nâng cao hiệu suất phát quang của OLED.

2. Linh kiện OLED từ các lớp tổ hợp được chế tạo bằng cách kết hợp quay phủ li tâm và bốc bay chân không. Phương pháp quay phủ li tâm được sử dụng rất hiệu quả trong công nghệ chế tạo màng polymer tổ hợp nanô, phương pháp bốc bay chân không được sử dụng để chế tạo catốt kim loại, các lớp truyền điện tử, tiếp xúc nôm. Kết hợp các phương pháp hiện đại có độ nhạy cao như nhiễu xạ tia X, tán xạ Raman, hiển vi lực nguyên tử AFM, hiển vi điện tử quét FE-SEM, phổ quang học, phổ quang huỳnh quang và đặc trưng dòng thế (I-V) vật liệu tổ hợp và linh kiện OLED đã được nghiên cứu.

3. Bằng phương pháp ôxi hóa nhiệt phiến kim loại titan (nhiệt độ ủ là 700 °C, thời gian tối ưu là 90 phút) đã chế tạo màng xốp TiO₂ cấu trúc thanh nanô kích thước trung bình dài 200 nm, đường kính 50 nm. Lớp màng nanô TiO₂ được sử dụng để tạo ra vật liệu tổ hợp cấu trúc nanô kiểu PON ứng dụng làm lớp truyền lỗ trống và phát quang cho OLED phát xạ đảo.

4. Đã chế tạo thành công các màng tổ hợp kiểu NIP và PON dùng làm lớp truyền lỗ trống, truyền điện tử và lớp phát quang, bao gồm:

- Lớp truyền lỗ trống tổ hợp cấu trúc nanô giữa PVK và nc-TiO₂, PEDOT và nc-TiO₂.
- Lớp phát quang tổ hợp cấu trúc nanô giữa MEH-PPV và nc-TiO₂.
- Lớp truyền điện tử tổ hợp hữu cơ/vô cơ Alq₃/nc-LiF.

5. Đã khảo sát hình thái bề mặt, cấu trúc tinh thể và tính chất quang của các màng tổ hợp NIP và PON. Màng tổ hợp với nhiều biên tiếp xúc nanô polymer/nanô có tác dụng thúc đẩy quá trình truyền điện tích từ các điện cực vào lớp phát quang dẫn đến tăng xác suất hình thành exciton và do đó cải thiện đặc trưng dòng thế của OLED.

6. Đã nhận được hiệu ứng quang huỳnh quang tăng cường khi kích thích bởi chùm photon có năng lượng cao (bước sóng nhỏ hơn 325 nm) và hiệu ứng dập tắt quang huỳnh quang khi kích thích bởi chùm photon có năng lượng trung bình (bước sóng 470 nm). Các hiệu ứng này chứng tỏ sự phân ly, truyền điện tích và năng lượng của các hạt tải đã xảy trên các biên tiếp xúc polymer/hạt nano tinh thể TiO_2 , dẫn đến giảm tần suất bắt giữ điện tích, cải thiện sự cân bằng của hai quá trình truyền điện tử và lỗ trống trong OLED. Điều này làm tăng xác suất hình thành và tái hợp phát xạ của các exciton trong lớp phát quang, tăng hiệu suất phát quang cho OLED.

7. Đã chế tạo được các OLED phát xạ thuận với anốt trong suốt ITO, có các lớp truyền lỗ trống, lớp phát quang và truyền điện tử từ vật liệu tổ hợp NIP và catốt kim loại Al. Các linh kiện OLED tổ hợp có điện áp ngưỡng hoạt động giảm, dòng tăng, độ bền tốt hơn so với OLED từ polymer thuần khiết.

- Trong nhóm linh kiện O-NIP-MEH, linh kiện O-NIP-MEH20 (20 wt.% TiO_2) có đặc trưng I-V tốt nhất, điện áp hoạt động có giá trị nhỏ nhất là 2,2 V.
- Trong nhóm linh kiện O-NIP-PD, linh kiện O-NIP-PD15 (15 wt.% TiO_2) có đặc trưng I-V tốt nhất, điện áp hoạt động đạt giá trị nhỏ nhất là 1V.

8. Đã chế tạo được các OLED phát xạ đảo với anốt là nc- TiO_2 (thay cho ITO) và lớp phát quang là biên tiếp xúc $\text{TiO}_2/\text{MEH-PPV}$ và catốt bán trong suốt Al. Các linh kiện OLED tổ hợp có điện áp ngưỡng hoạt động giảm, dòng tăng, độ bền tốt hơn so với OLED thuần khiết. Với OLED đảo thay vì hàn tiếp xúc dây dẫn với ITO (thường là không được ômic) có thể sử dụng kỹ thuật hàn điểm đối với dây dẫn trên phiến kim loại Ti tiếp xúc ômic.

9. Trong nhóm linh kiện O-PON-MEH, linh kiện O-PON-MEH2 có màng TiO_2 xốp, rỗng, các que nano định hướng tốt thích hợp cho ứng dụng làm pin mặt trời hữu cơ, còn các linh kiện O-PON-MEH1, O-PON-MEH3 có màng TiO_2 xếp chặt, các que nano định hướng tự do thì thích hợp hơn cho ứng dụng làm OLED đa lớp. Trong nhóm linh kiện O-PON-PD, linh kiện O-PON-PD2 có hiệu suất phát quang cao nhất, điện áp hoạt động có giá trị nhỏ nhất đạt 1,25V.

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC ĐÃ CÔNG BỐ LIÊN QUAN

ĐẾN LUẬN ÁN

1. Tran Chung Thuy, Nguyen Nang Dinh, Dang Van Thanh (2007), "Study optical properties of some conducting polymers used for organic light emitting diode (OLED)", *AJSTD*, Vol. 24, Issues 1&2, pp. 101-105.
2. Tran Thi Chung Thuy, Nguyen Nang Dinh, Le Ha Chi, Pham Duy Long (2007), "Electrical properties of nanostructured MEH-PPV/ TiO_2 hybrid films used for OLED", *Kỷ yếu hội nghị Vật lý chất rắn toàn quốc lần thứ 5, Vũng Tàu, 12-14/11*, pp. 380-382.

3. T. T. C. Thuy, N. N. Dinh, L. H. Chi, P. D. Long (2007), “Characterisation of nanostructured polyfluorene-TiO₂ composites films used for oled and solar cells”, *Proceedings of IWNA, Vung Tau, November 15-17*, pp. 124-127.
4. Nguyen Nang Dinh, Tran Thi Chung Thuy, Nguyen Kien Cuong, Le Ha Chi, Nguyen Thang Long, Tran Quang Trung, Hyung-Kook Kim (2008), “Characterization of Nanostructured Composites Materials Used for Multilayer Oleds”, *Proceedings of AMSN, Nha Trang, September 15-21*, pp. 283-289.
5. N. N. Dinh, L. H. Chi and T. T. C. Thuy, D. V. Thanh, T. P. Nguyen (2008), “Study of Nanostructured Polymeric Composites and Hybrid Layers Used for Light-Emitting Diodes”, *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 53, No. 2, pp. 802~805.
6. T. T. C. Thuy, L. H. Chi, N. N. Dinh (2009), “Study of the Photoluminescent and the Electrical Properties of Nanostructured MEH-PPV/TiO₂ Hybrid Films”, *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 54, No. 1, pp. 291~295.
7. Nguyen Nang Dinh, Le Ha Chi, Tran Thi Chung Thuy, Tran Quang Trung and Vo Van Truong (2009), “Enhancement of current-voltage characteristics of multilayer organic light emitting diodes by using nanostructured composite films”, *Journal of Applied Physics*, Vol. 105, pp. 093518.
8. Nguyen Nang Dinh and Le Ha Chi, Tran Thi Chung Thuy, Tran Quang Trung, Nguyen Thien Phap (2009), “Characterisation of nanostructured polyfluorene-TiO₂ composite films used for oled and solar cells”, *Advances in Natural Sciences*, Vol. 10, No. 2, pp. 259-264.
9. Le Ha Chi, Nguyen Nang Dinh, Phan Thi Que Anh, Pham Duy Long, Dang Tran Chien, and Tran Thi Chung Thuy (2009), “Electrical and Optical Properties of the Hybrid TiO₂ - Nanocrystals and MEH-PPV Thin Films”, *Communications in Physics*, Vol. 19 (4), pp. 243-248.

Danh mục các công trình NCS đã tham gia

1. Nguyễn Năng Định, Trần Thị Chung Thủy, Đặng Quốc Trung, Đặng Văn Thành, Trần Quang Trung, T. P. Nguyen (2005), “Nghiên cứu tính chất quang huỳnh quang tăng cường của tổ hợp cấu trúc nanô PVK + nc-TiO₂ và MEH-PPV + nc-TiO₂”, *Báo cáo Hội nghị Vật lý toàn quốc lần thứ VI*, Hà Nội.
2. 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 materials”, *Proceedings of AMSN, Nha trang*, pp. 717-720.
3. Nguyen Nang Dinh, Tran Thi Chung Thuy, Nguyen Kien Cuong, Nguyen Thang Long, Nguyen Minh Nam, Nguyen Duc Diep, Le Ha Chi, Tran Hong Nhung (2008), “Effects of TiO₂-Nanocrystal on Optical Properties of MEH-PPV + TiO₂ Conjugated Polymer Nanocomposites”, *Advances in Optics, Photonics, Spectroscopy and Applications, Nha Trang, Vietnam*, pp. 381-386.
4. Trần Thị Chung Thủy (2009) (chủ nhiệm đề tài) (2008), “Nghiên cứu tính chất quang và huỳnh quang của một số polymer dẫn điện và tổ hợp polymer cấu trúc nanô ứng dụng trong điôt phát quang hữu cơ (OLED)”, *Báo cáo tổng kết đề tài khoa học cấp Bộ, mã số B2007-TN04-04, Thái Nguyên*.