

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC

---



Họ và tên học viên: **NGUYỄN THỊ HẰNG**

**Tên đề tài:**

**CHẾ TẠO BỘT HUỖNH QUANG  $ZnAl_2O_4$  PHA TẠP Cu, Mn. ỨNG DỤNG TRONG  
LED PHÁT XẠ ÁNH SÁNG TRẮNG**

**LUẬN VĂN THẠC SĨ QUANG HỌC**

Thái Nguyên - 2018

## Lời cảm ơn

Thực tế luôn cho thấy, sự thành công nào cũng gắn liền với sự hỗ trợ giúp đỡ của những người xung quanh. Trong suốt thời gian từ khi bắt đầu làm luận văn đến nay, em đã nhận được sự quan tâm, chỉ bảo, giúp đỡ của thầy cô, gia đình và bạn bè.

Với tấm lòng biết ơn vô cùng sâu sắc, tôi xin gửi lời cảm ơn chân thành đến quý thầy cô của trường Đại Học Khoa Học – Đại Học Thái Nguyên, các thầy cô trong khoa Vật Lý đã tâm huyết truyền đạt cho chúng tôi vốn kiến thức quý báu trong suốt hai năm học Thạc Sĩ tại trường.

*Đặc biệt tôi xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc nhất tới TS. Đỗ Quang Trung, TS. Lê Tiến Hà, những người thầy đã tận tình chỉ bảo và tạo điều kiện thuận lợi nhất cho tôi hoàn thành bản luận văn này.*

*Tôi xin chân thành cảm ơn Sở GD - ĐT Hải Phòng, Trường THPT Hải An, Hải Phòng, gia đình và bạn bè đã giúp đỡ, động viên tôi trong suốt thời gian học tập và làm luận văn.*

*Nội dung nghiên cứu của luận văn nằm trong khuôn khổ thực hiện đề tài NAFOSTED mã số: 103.03.2017.39*

Thái Nguyên, tháng 6 năm 2018

Tác giả

Nguyễn Thị Hằng

## Nội Dung

<b>Lời cảm ơn .....</b>	<b>1</b>
<b>MỞ ĐẦU .....</b>	<b>6</b>
<b>Chương 1. TỔNG QUAN VỀ VẬT LIỆU KẼM ALUMINATE.....</b>	<b>8</b>
1.1. Cơ sở khoa học về vật liệu nano.....	8
1.1.1. Giới thiệu .....	8
1.1.1.1. Vật liệu nano .....	8
1.1.1.2. Hiệu ứng giam giữ lượng tử.....	9
1.1.1.3. Hiệu ứng bề mặt.....	12
1.2. Tình hình nghiên cứu về điốt phát quang ánh sáng trắng .....	14
1.3. Khoáng chất Gahnite tự nhiên (Kẽm aluminate spinel ( $ZnAl_2O_4$ )) .....	15
<b>Chương 2. THỰC NGHIỆM.....</b>	<b>22</b>
2.1. Quy trình công nghệ chế tạo vật liệu.....	22
2.2. Các phương pháp khảo sát đặc trưng cấu trúc và tính chất quang của vật liệu sau chế tạo .....	23
* Phân tích hình thái bề mặt bằng thiết bị hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM) .....	24
* Phương pháp đo phân bố kích thước hạt .....	25
* Phương pháp nhiễu xạ tia X .....	27
* Phương pháp phân tích thành phần hóa học bằng phổ tán sắc năng lượng tia X.....	30
* Phương pháp đo phổ huỳnh quang, phổ kích thích huỳnh quang .....	30
<b>Chương 3. NHỮNG KẾT QUẢ CỦA ĐỀ TÀI.....</b>	<b>32</b>
3.1. Kết quả khảo sát hình thái bề mặt vật liệu .....	32
3.2. Kết quả khảo sát kích thước hạt .....	33
3.3. Kết quả khảo sát đặc trưng cấu trúc của vật liệu.....	35
3.4. Kết quả phân tích tính chất quang của vật liệu .....	36
<b>KẾT LUẬN .....</b>	<b>41</b>
<b>CÁC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ .....</b>	<b>42</b>
<b>TÀI LIỆU THAM KHẢO .....</b>	<b>43</b>

**DANH MỤC HÌNH VẼ**

Hình 1.1. Các loại vật liệu nano: (0D) hạt nano hình cầu, cụm nano; (1D) dây, thanh nano; (2D) màng, đĩa và lưới nano; (3D) vật liệu khối..... 8

Hình 1.2. Mật độ trạng thái của nano tinh thể bán dẫn. Mật độ trạng thái bị gián đoạn ở vùng bờ. Khoảng cách HOMO-LUMO tăng ở nano tinh thể bán dẫn khi kích thước nhỏ đi..... 11

Hình 1.3. Sơ đồ nguyên lý tạo ra ánh sáng trắng kích thích bằng nguồn LED tử ngoại kết hợp với 3 loại bột RGB (1) và sử dụng nguồn LED xanh lam kích thích bột màu vàng (2) ..... 14

Hình 1.4. Ảnh khoáng chất gahnite tự nhiên ..... 15

Hình 1.5. Cấu trúc tinh thể của  $ZnAl_2O_4$  ..... 17

Hình 1.6. Cơ chế phát quang của bột  $ZnAl_2O_4$  được chế tạo bởi các muối (S1)  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ , (S2)  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ , và (S3)  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ..... 18

Hình 1.7. Phổ kích thích huỳnh quang (a) và phổ huỳnh quang của tinh thể  $ZnAl_2O_4: Cr^{3+}$  tổng hợp tại  $200^\circ C$  (b) [21]. ..... 19

Hình 1.8. Phổ kích thích huỳnh quang và phổ huỳnh quang của bột  $ZnAl_2O_4: Mn^{2+}$ ..... 20

Hình 1.9. Phổ huỳnh quang và phổ kích thích huỳnh quang của ion  $Mn^{4+}$  trong mạng nền  $Sr_2MgAl_{22}O_{36}$  và  $CaAl_{22}O_{19}$ . ..... 20

Hình 1.10. Phổ huỳnh quang và phổ kích thích huỳnh quang của ion  $Mn^{4+}$  trong mạng nền  $K_2SiF_6$ ..... 21

Hình 2.1. Quy trình tổng hợp bột  $ZnAl_2O_4$  đồng pha tạp  $Cu^{2+}$  và  $Mn^{4+}$  bằng phương pháp đồng kết tủa..... 22

Hình 2.2. Ảnh thiết bị đo ảnh FESEM được tích hợp với đầu đo EDS ..... 24

Hình 2.3: Các tín hiệu và sóng điện từ phát xạ từ mẫu do tán xạ..... 25

Hình 2.4: Sơ đồ kính hiển vi điện tử quét (a); Đường đi của tia điện tử trong SEM (b) ..... 25

Hình 2.5. Thiết bị đo phân bố kích thước hạt nano SZ-100 ..... 26

Hình 2.6. Sơ đồ nguyên lý hoạt động của thiết bị đo phân bố kích thước hạt nano SZ-100 .....	26
Hình 2.7. Hệ thiết bị phân tích cấu trúc bằng phương pháp nhiễu xạ tia X.....	28
Hình 2.8. Hiện tượng nhiễu xạ trên tinh thể. ....	29
Hình 2.9. Hệ đo hệ đo phổ huỳnh quang, kích thích huỳnh quang (NanoLog spectrofluorometer, HORIBA Jobin Yvon) .....	31
Hình 3.1. Ảnh FESEM bột ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : 0.5 % Cu <sup>2+</sup> , 0.5% Mn <sup>4+</sup> ủ tại 800oC trong thời gian 5 giờ với các độ phân giải khác nhau (a, b); Ảnh FESEM và phổ EDS (c, d) .....	32
Hình 3.2. Phổ phân bố kích thước hạt của bột ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : (0.5 % Cu <sup>2+</sup> , 0.5% Mn <sup>4+</sup> ) ủ tại 800°C (a); 1000°C (b); 1200°C (c) trong thời gian 5 giờ .....	34
Hình 3.3. Phổ nhiễu xạ tia X của bột huỳnh quang ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : 0.5% Cu <sup>2+</sup> , 0.5% Mn <sup>4+</sup> ủ tại các nhiệt độ từ 800-1200°C trong thời gian 5 giờ .....	35
Hình 3.4. Phổ huỳnh quang và phổ kích thích huỳnh quang của bột ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : Cu <sup>2+</sup> , Mn <sup>4+</sup> .....	36
Hình 3.5. Phổ PL của bột ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : 0.5%Cu <sup>2+</sup> , 0.5%Mn <sup>4+</sup> ủ ở nhiệt độ từ 800-1200°C (a), Phổ PL của bột ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> với các nồng độ khác nhau ủ nhiệt ở nhiệt độ 1200°C (b) .....	38
Hình 3.7. Ảnh chụp LED phủ bột ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : Cu, Mn được kích thích bởi LED tử ngoại gần 395-400 nm.....	40

## MỞ ĐẦU

Nghiên cứu vật liệu có kích thước nano hiện đang là lĩnh vực thu hút được sự quan tâm của cộng đồng khoa học và công nghệ trong và ngoài nước. Trong những năm gần đây, các tinh thể nano với hình thái học độc đáo, các tính chất quang học mới, đầy hứa hẹn đã thu hút sự chú ý của các nhà nghiên cứu do tiềm năng ứng dụng của chúng trong nhiều loại thiết bị quang điện tử. Vật liệu Spinel là vật liệu bán dẫn vùng cấm rộng có khả năng chịu nhiệt và độ bền hóa học cao, tính năng xúc tác mạnh phù hợp làm mạng nền cho các ứng dụng như chế tạo các bột huỳnh quang hoặc sử dụng trong chế tạo các thiết bị quang điện tử.

Vật liệu huỳnh quang đã được nghiên cứu và sử dụng rộng rãi trong chế tạo các thiết bị quang điện tử như các loại bóng đèn huỳnh quang, huỳnh quang compact, các thiết bị hiển thị như màn hình phát xạ CRT, màn hình LED...vv. Các loại vật liệu huỳnh quang cổ điển nhất là các khoáng chất sẵn có trong tự nhiên như ZnS, ZnO, SnO<sub>2</sub>...vv. Với quá trình tiến hóa của các thiết bị chiếu sáng nói chung thì hiện nay thế giới đang tiếp tục phát triển công nghệ chiếu sáng LED (dựa trên công nghệ chiếu sáng rắn) nhằm thay thế các nguồn sáng truyền thống cách đây vài thập kỷ như đèn sợi đốt, đèn halogen, đèn metal highlight và gần đây nhất là đèn huỳnh quang, huỳnh quang compact. Trước đây, đèn huỳnh quang, huỳnh quang compact hiệu suất cao sử dụng các bột ba phổ như đỏ, xanh lục, xanh lam để phối trộn tạo ra ánh sáng trắng có hiệu suất tương đối cao và tiết kiệm được khá nhiều năng lượng dành cho chiếu sáng. Tuy nhiên các loại bột huỳnh quang này sử dụng chủ yếu là các ion đất hiếm trên nền các hợp chất oxit do vậy về mặt giá thành thì các loại bột này khá cao và không thân thiện với môi trường. Mặt khác nữa là khi sử dụng trong đèn huỳnh quang và huỳnh quang compact vẫn còn một lượng dư tia tử ngoại ở bước sóng 185nm và 254nm (do phát xạ của hơi Hg) nên rất ảnh hưởng tới sức khỏe người sử dụng cũng như môi trường xung quanh.

Khi công nghệ chiếu sáng LED phát triển nhất là với các khám phá ra điôt phát quang ánh sáng xanh lam (các tác giả nhận giải Nobel Vật lý năm 2014) thì

công nghệ chiếu sáng LED phát triển với tốc độ rất nhanh. Thay vì sử dụng nguồn kích thích tử ngoại năng lượng cao, nguy hiểm thì các LED hiện nay sử dụng ánh sáng kích thích trong vùng tử ngoại gần (NUV) hoặc xanh lam và thậm chí cả vùng ánh sáng xanh lục và cho hiệu suất phát xạ cao. Các bột huỳnh quang sử dụng cho LED thường là bột YAG:Ce nên giá thành cũng khá cao và trong thành phần vẫn thiếu vùng ánh sáng đỏ nên hệ số trả màu (Ra) còn tương đối thấp nên hình ảnh dưới ánh sáng của loại LED này không được trung thực.

Các nỗ lực nghiên cứu gần đây nhằm giảm giá thành LED, sử dụng các loại vật liệu rẻ tiền hơn tạo ra các LED có chất lượng cao hơn cũng đang được thực hiện. Trong đó việc thay thế các vật liệu nền rẻ tiền hơn, nguồn tạp chất rẻ hơn là một xu thế lựa chọn tất yếu.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi lựa chọn vật liệu nền kẽm aluminate ( $ZnAl_2O_4$ ) pha tạp, đồng pha tạp các ion kim loại chuyển tiếp như  $Cu^{2+}$ ,  $Mn^{4+}$  nhằm tạo ra dải phát xạ ánh sáng trắng có hiệu suất cao, hệ số trả màu cao và giá thành rẻ. Các kết quả nghiên cứu cũng được định hướng ứng dụng trong chế tạo các LED chiếu sáng chuyên dụng trong nông nghiệp công nghệ cao.

Đề tài nghiên cứu được bố cục:

Mở đầu.

Nội dung:

Chương 1: Tổng quan về vật liệu

Chương 2: Thực nghiệm

Chương 3: Những kết quả của đề tài

Kết luận

## Chương 1. TỔNG QUAN VỀ VẬT LIỆU KẼM ALUMINATE

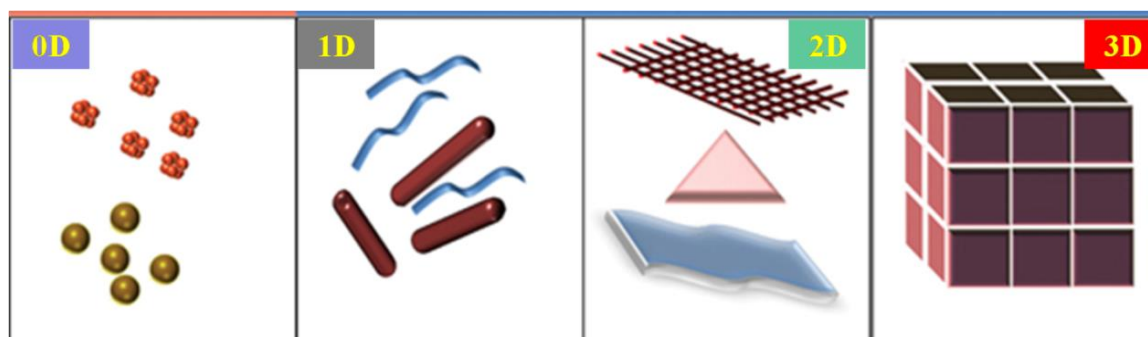
### 1.1. Cơ sở khoa học về vật liệu nano

#### 1.1.1. Giới thiệu

Gần đây các tinh thể bán dẫn kích thước nano đã được nghiên cứu rất rộng rãi trên thế giới. Sở dĩ vật liệu này thu hút được nhiều sự quan tâm nghiên cứu là do khi ở kích thước nano, vật liệu thể hiện những tính chất mới, ưu việt mà vật liệu kích thước lớn (dạng khối) không thể có được. Nguồn gốc dẫn đến các tính chất khác biệt nói trên của vật liệu có cấu trúc nano cho đến nay đã được nghiên cứu sâu rộng và nguyên nhân dẫn đến sự thay đổi các tính chất đó được giải thích trên cơ sở một số mô hình khác nhau như hiệu ứng giam giữ lượng tử, hiệu ứng bề mặt...vv.

##### 1.1.1.1. Vật liệu nano

Vật liệu nano là loại vật liệu với ít nhất một chiều có kích thước nanomet (1 - 100 nm), bao gồm các đai nano, dây và ống nano, hạt nano. Ở kích thước nano, vật liệu sẽ có những tính chất đặc biệt, độc đáo (thể hiện những tính chất lý hóa khác hẳn so với vật liệu khối cùng loại) do sự thu nhỏ kích thước và tăng diện tích bề mặt. Dựa vào hình dạng, có thể phân thành các loại vật liệu nano sau (hình 1.1):



*Hình 1.1. Các loại vật liệu nano: (0D) hạt nano hình cầu, cụm nano; (1D) dây, thanh nano; (2D) màng, đĩa và lưới nano; (3D) vật liệu khối*



- Vật liệu nano không chiều (**0D**): vật liệu có cả 3 chiều ở kích thước nanomet, không có chiều tự do nào cho điện tử, ví dụ như đám nano (nanocluster), hạt nano...

- Vật liệu nano một chiều (**1D**): vật liệu có hai chiều ở kích thước nanomet, điện tử chuyển động tự do trong một chiều, ví dụ như dây nano, ống nano....

- Vật liệu nano hai chiều (**2D**): vật liệu có một chiều ở kích thước nanomet, điện tử có thể chuyển động tự do trong hai chiều, ví dụ như: màng nano, tấm nano....

- Vật liệu khối (**3D**): là vật liệu không có giới hạn về kích thước, điện tử chuyển động gần tự do.

Trong thực tế, có những loại vật liệu có cấu trúc hỗn hợp, trong đó chỉ có một phần vật liệu có kích thước nano hoặc cấu trúc của nó là sự tổ hợp của vật liệu nano không chiều, một chiều, hai chiều.

#### **1.1.1.2. Hiệu ứng giam giữ lượng tử**

Khi kích thước hạt giảm xuống xấp xỉ bán kính Bohr của exciton thì xảy ra hiệu ứng giam giữ lượng tử (Quantum confinement effect), khi đó các trạng thái điện tử cũng như các trạng thái dao động của các hạt tải trong hạt nano bị lượng tử hóa. Sự thay đổi cấu trúc điện tử dẫn đến sự thay đổi, mở rộng bề rộng vùng cấm của các chất bán dẫn khi kích thước hạt cỡ nanomet, dẫn tới các hiện tượng dịch chuyển về phía năng lượng cao (Blue shift) trong phổ hấp thụ khi kích thước hạt giảm và dịch chuyển về phía năng lượng thấp (red shift) khi kích thước hạt tăng. Các trạng thái bị lượng tử hóa ở cấu trúc nano sẽ quyết định tính chất điện, quang của cấu trúc đó. Hiệu ứng giam giữ lượng tử có thể được mô tả một cách sơ lược như sau: trong vật liệu bán dẫn khối, các điện tử trong vùng dẫn (và các lỗ trống trong vùng hoá trị) chuyển động tự do trong khắp tinh thể, do lưỡng tính sóng-hạt, chuyển động của các hạt tải điện có thể được mô tả bằng tổ hợp tuyến tính của các sóng phẳng có bước sóng vào cỡ nanomet. Nếu kích thước của khối bán dẫn giảm xuống, xấp xỉ giá trị của các bước sóng này, thì hạt

tải điện bị giam trong khối này sẽ thể hiện tính chất giống như một hạt chuyển động trong một hộp thế (potential box). Nghiệm của phương trình Schrodinger trong trường hợp này là các sóng dừng bị giam trong giếng thế và năng lượng tương ứng với hai hàm sóng riêng biệt, khác nhau và gián đoạn. Sự chuyển dời của hạt tải điện giữa hai mức năng lượng gián đoạn nêu trên sẽ gây ra quang phổ vạch. Hệ hạt khi đó được gọi là hệ bị giam giữ lượng tử.

Trong phân tử điện tử tồn tại ở các trạng thái định xứ gián đoạn. Trong khi đó ở bán dẫn khối, số lớn của quỹ đạo phân tử tạo nên một vùng trạng thái điện tử liên tục. Ở trạng thái điện tử cơ bản của vùng hóa trị (VB), số điện tử chuyển động lên trên và xuống dưới là cân bằng do đó không hình thành dòng dẫn. Để cho bán dẫn dẫn điện, các điện tử phải được kích thích từ VB đến các trạng thái kích thích ở vùng dẫn (CB). Trong các chất bán dẫn, vùng dẫn và vùng hóa trị của bán dẫn được phân tách bởi vùng cấm. Khe năng lượng giữa đỉnh vùng hóa trị hoặc quỹ đạo phân tử bị chiếm giữ cao nhất (HOMO) và đáy của vùng dẫn hay quỹ đạo phân tử không bị chiếm giữ thấp nhất (LUMO) được gọi là vùng cấm. Sự kích thích quang hoặc nhiệt có thể kích thích điện tử lên vùng dẫn và tạo ra lỗ trống ở vùng hóa trị. Trong điều kiện kích thích nhất định, có thể hình thành nên các dòng chuyển dời một chiều của điện tử và như vậy có thể tạo ra dòng điện dẫn.

Năng lượng vùng cấm là một đại lượng hết sức quan trọng bởi vì giá trị của nó quyết định độ dẫn điện và năng lượng hấp thụ quang học của vật liệu [49]. Các hạt nano bán dẫn được xem như nằm ở giữa giới hạn mật độ gián đoạn của nguyên tử/phân tử và mật độ liên tục của tinh thể khối (hình 1.2), khe HOMO-LUMO tăng trong các nano tinh thể bán dẫn có thước nhỏ hơn, dẫn tới độ rộng hiệu dụng của vùng cấm và khả năng ôxy hóa khử tăng khi kích thước giảm như là hệ quả của hiệu ứng kích thước lượng tử. Sự tăng độ rộng vùng cấm đã được Wang và Herron giải thích chi tiết. Trong bán dẫn khối, điện tử và lỗ trống liên kết với nhau thông qua tương tác Coulomb và hình thành nên một exciton được gọi là Mott-Wannier exciton.