

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI KHOA HỌC

LÊ THỊ THÚY

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO BỘT HUỖNH QUANG
ZnO PHA TẠP Cu VÀ Mn ỨNG DỤNG CHẾ TẠO
ĐIÔT PHÁT QUANG ÁNH SÁNG TRẮNG**

LUẬN VĂN THẠC SĨ QUANG HỌC

THÁI NGUYÊN - 2018

**ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI KHOA HỌC**

LÊ THỊ THÚY

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO BỘT HUỖNH QUANG
ZnO PHA TẠP Cu VÀ Mn ỨNG DỤNG CHẾ TẠO
ĐIÔT PHÁT QUANG ÁNH SÁNG TRẮNG**

Ngành: Quang học

Mã số: 8.44.01.10

LUẬN VĂN THẠC SĨ QUANG HỌC

Người hướng dẫn khoa học: TS. ĐỖ QUANG TRUNG

THÁI NGUYÊN - 2018

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của riêng tôi dưới sự hướng dẫn khoa học của **TS. Đỗ Quang Trung**. Các kết quả nêu trong luận văn là trung thực và chưa từng công bố trong bất kỳ một công trình nào.

Thái Nguyên, tháng 11 năm 2018

Học viên

Lê Thị Thúy

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, em xin gửi lời cảm ơn chân thành đến quý Thầy Cô của trường Đại học Khoa học - Đại học Thái Nguyên đã tâm huyết truyền đạt cho chúng em vốn kiến thức quý báu trong suốt hai năm học Thạc sỹ tại trường.

Đặc biệt, em xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc nhất tới **TS. Đỗ Quang Trung, TS Lê Tiến Hà** đã tận tâm chỉ bảo hướng dẫn em qua từng buổi thực hành, tạo mẫu, trên phòng thí nghiệm, các buổi thảo luận về đề tài nghiên cứu. Nhờ có những lời hướng dẫn dạy bảo đó, bản luận văn này của em đã hoàn thành. Một lần nữa em xin gửi lời cảm ơn chân thành nhất đến các thầy.

Do vốn kiến thức của em còn hạn chế và thời gian nghiên cứu có hạn nên trong quá trình làm luận văn không tránh khỏi những thiếu sót, em rất mong nhận được ý kiến đóng góp của quý Thầy Cô và các bạn cùng lớp để bản luận văn của em được hoàn thiện hơn.

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

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN	i
LỜI CẢM ƠN	ii
MỤC LỤC.....	iii
DANH MỤC CÁC CHỮ VIẾT TẮT.....	iv
DANH MỤC BẢNG BIỂU	v
DANH MỤC HÌNH VẼ	vi
MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG 1.....	3
TỔNG QUAN VẬT LIỆU ZnO	3
1.1. Một số tính chất của vật liệu bán dẫn ZnO	3
1.1.1. Cấu trúc mạng tinh thể.....	3
1.1.2. Cấu trúc vùng năng lượng	5
1.2. Các tính chất cơ bản của ZnO	6
1.2.1. Exciton tự do và exciton liên kết	7
1.2.2. Cơ chế huỳnh quang bờ vùng (Near - Band - Edge Emission).....	8
1.2.3. Tái hợp vùng hay tái hợp trực tiếp.....	8
1.2.4. Tái hợp qua các trạng thái exciton	9
1.3. Tính chất quang của vật liệu ZnO	12
1.3.1. Phát xạ bờ vùng trong ZnO.....	12
1.3.2. Phát xạ do sai hỏng	13
1.4. Tổng quan về vật liệu ZnO pha tạp kim loại chuyển tiếp	16
1.4.1. Đặc điểm chung.....	16
1.4.2. ZnO pha tạp kim loại chuyển tiếp Mn.....	17
1.4.3. ZnO pha tạp kim loại chuyển tiếp Cu	18
CHƯƠNG 2.....	19
THỰC NGHIỆM.....	19
2.1. Vật liệu nguồn.....	19
2.2. Quy trình công nghệ chế tạo mẫu.....	19
2.3. Khảo sát cấu trúc và tính chất vật liệu.....	21
2.3.1. Phân tích hình thái bề mặt bằng thiết bị hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM).....	21
2.3.2. Phương pháp nhiễu xạ tia X.....	24
2.3.3. Phương pháp đo phổ huỳnh quang, phổ kích thích huỳnh quang.....	26
CHƯƠNG 3.....	27
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	27
3.1. Kết quả nghiên cứu chế tạo bột huỳnh quang ZnO pha tạp Mn.....	27
3.1.1. Kết quả khảo sát hình thái và cấu trúc bột ZnO:Mn	27
3.1.2. Kết quả tính chất quang	32
3.2. Kết quả nghiên cứu chế tạo bột huỳnh quang ZnO pha tạp Cu.....	37
3.2.1. Kết quả khảo sát hình thái và cấu trúc bột huỳnh quang ZnO:Cu	37
3.2.2. Kết quả phân tích tính chất quang.....	39
KẾT LUẬN VÀ ĐỀ NGHỊ.....	43
DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH CÓ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN VĂN	44
TÀI LIỆU THAM KHẢO	45

DANH MỤC CÁC CHỮ VIẾT TẮT

KLCT: kim loại chuyển tiếp

CCT: nhiệt độ màu

CRI: chỉ số hoàn trả màu

LED: điốt phát quang

PL: phổ phát xạ huỳnh quang

PLE: phổ kích thích huỳnh quang

XRD: nhiễu xạ tia X

FESEM: thiết bị hiển vi điện tử quét phát xạ trường

DANH MỤC BẢNG BIỂU

Bảng 1.1. Các tính chất cơ bản của ZnO	7
Bảng 1.2. Trạng thái điện tử của ion tự do	17

DANH MỤC HÌNH VẼ

Hình 1.1. Cấu trúc tinh thể ZnO	3
Hình 1.2. Vùng Brillouin của cấu trúc lục giác Wurzite.....	6
Hình 1.3. Sơ đồ vùng dẫn và vùng hoá trị của bán dẫn.....	6
Hình 1.4. Chuyển dời thẳng trong tái hợp bức xạ vùng	9
Hình 1.5. Chuyển dời xiên trong tái hợp bức xạ vùng	9
Hình 1.6. Quá trình cơ bản dẫn đến huỳnh quang của biexciton	11
Hình 1.7. Phổ huỳnh quang của đai nano ZnO	12
Hình 1.8. Phổ phát xạ huỳnh quang của các cấu trúc nano ZnO khác nhau..	13
Hình 1.9. Giảm đồ các mức năng lượng điện tử không hoàn hảo của các sai hỏng nội tại trong ZnO. Các sai hỏng donor là: $Z''_i, Z'_i, Z^x_i, V''_o, V'_o, V_o$ và sai hỏng acceptor là: V''_{zn}, V'_{zn}	15
Hình 1.10. Phổ kích thích huỳnh quang (a) và phổ huỳnh quang (b) của bột ZnO:Mn	17
Hình 1.11. Sơ đồ chuyển mức năng lượng của Cu^{2+} trong mạng nền ZnO ...	18
Hình 2.1. Quy trình công nghệ chế tạo bột ZnO bằng phương pháp đồng kết tủa.....	19
Hình 2.2. Sơ đồ mô tả quá trình khuếch tán ion Mn, Cu trong nền ZnO.....	20
Hình 2.3. Ảnh thiết bị đo ảnh FESEM được tích hợp với đầu đo EDS	21
Hình 2.4. Các tín hiệu và sóng điện từ phát xạ từ mẫu do tán xạ	22
Hình 2.5. Sơ đồ kính hiển vi điện tử quét (a); Đường đi của tia điện tử trong SEM (b).	23
Hình 2.6. Hệ thiết bị phân tích cấu trúc bằng phương pháp nhiễu xạ tia X... 24	24
Hình 2.7. Hiện tượng nhiễu xạ trên tinh thể.....	25
Hình 2.8. Hệ đo hệ đo phổ huỳnh quang, kích thích huỳnh quang.....	26
Hình 3.1. Ảnh FESEM bột ZnO nhận được bằng phương pháp đồng kết tủa được ủ ở nhiệt độ 1000°C trong thời gian 3 giờ (a); bột ZnO:Mn (3%Mn) bằng phương pháp khuếch tán nhiệt tại nhiệt độ 800 °C (b) và 1000 °C (c) trong thời gian 1 giờ.....	28

Hình 3.2. Phổ XRD của bột ZnO:Mn (3%) khảo sát theo nhiệt độ ủ từ 600 - 1200°C trong thời gian 1 giờ (a) và phổ XRD tập trung vào góc hẹp (b).....	29
Hình 3.3. Phổ XRD khảo sát theo nồng độ ion Mn pha tạp từ 0.5-7% ủ nhiệt tại 800°C trong thời gian 1 giờ (a) và phổ XRD tập trung vào góc nhiễu xạ hẹp (b).....	31
Hình 3.4. Phổ huỳnh quang và kích thích huỳnh quang của bột ZnO không pha tạp (a); ZnO:Mn (3%mol) ủ ở 600°C trong thời gian 1 giờ (b).....	32
Hình 3.5. Phổ huỳnh quang vẽ bằng phần mềm ColorCalculator (a);_Giản đồ CIE (b).....	34
Hình 3.6. (a) Phổ huỳnh quang phụ thuộc vào nhiệt độ của bột ZnO chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa (1), bột ZnO:Mn (3%) được ủ nhiệt ở các nhiệt độ 600°C (2); 800°C (3); 1000°C (4); 1200°C (5); (b) Phổ huỳnh quang phụ thuộc vào nồng độ khuếch tán ion Mn ủ ở 800°C trong thời gian 1 giờ.....	35
Hình 3.7. Ảnh FESEM của bột ZnO:Cu ²⁺ (3%) ủ tại nhiệt độ 600°C (a); 800°C (b); 1000°C (c); 1200°C (d).....	37
Hình 3.8. Phổ XRD của bột huỳnh quang ZnO:Cu ²⁺ được ủ ở các nhiệt độ từ 600-1200°C trong thời gian 1 giờ (a); Phổ XRD quan sát ở góc nhiễu xạ hẹp (b).....	38
Hình 3.9. Phổ huỳnh quang và phổ kích thích huỳnh quang của bột ZnO:Cu ²⁺	39
Hình 3.10. Phổ huỳnh quang của bột ZnO:Cu ²⁺ (3%) ủ ở nhiệt độ 600-1200°C.....	40
Hình 3.11. Phổ huỳnh quang sử dụng phần mềm ColorCalculator và giản đồ CIE của mẫu bột ZnO:Cu ²⁺ 3% ủ ở 800°C trong thời gian 1 giờ.....	41
Hình 3.12. Phổ huỳnh quang phụ thuộc vào nồng độ pha tạp của bột ZnO:Cu ²⁺ ủ ở 800°C trong thời gian 1 giờ.....	42

MỞ ĐẦU

Kẽm oxit (ZnO) là bán dẫn vùng cấm rộng (độ rộng vùng cấm $\sim 3,37$ eV) với năng lượng liên kết exciton lớn (~ 60 meV) ở nhiệt độ phòng, gần đây đã thu hút được rất nhiều sự chú ý nhờ khả năng sử dụng chúng trong các thiết bị phát xạ tử ngoại (UV), điốt phát quang (LED), cảm biến khí, pin mặt trời và màng mỏng dẫn điện trong suốt [10 - 12, 16 - 19]. ZnO cũng là một vật liệu tương thích sinh học và an toàn sinh học đối với các ứng dụng như các cảm biến sinh học cấy ghép [9]. ZnO pha tạp các ion kim loại chuyển tiếp đã được sử dụng như là bột huỳnh quang cho ống phóng tia âm cực, đèn huỳnh quang. Khi pha tạp các nguyên tố khác nhau, bột huỳnh quang này cho phát xạ ở các vùng bước sóng khác nhau, ví dụ như: ZnO: Cu cho phát xạ xanh lục [15]; ZnO: Mn cho phát xạ vàng cam - đỏ [1], [2], [14], [20]; ZnO: Eu hoặc C cho phát xạ đỏ, đỏ xa [1, 8 - 12, 15 - 20]. Ngoài ra các chất bán dẫn từ pha loãng (dilute magnetic semiconductors (DMS)) đặc biệt là ZnO pha tạp Mn đã thu hút được sự chú ý nhiều hơn trong hai thập kỷ qua do tiềm năng ứng dụng của chúng trong các thiết bị spintronic [8], [13]. ZnO tuy là vật liệu huỳnh quang truyền thống nhưng cho đến nay, các nhà nghiên cứu vẫn mong muốn tìm ra phương pháp nhằm điều khiển các tính chất hấp thụ - phát xạ và hiệu suất phát quang của chúng đặc biệt là định hướng tới ứng dụng trong chế tạo điốt phát quang ánh sáng trắng. Gần đây, những đột phá đầu tiên theo hướng nghiên cứu này đã được công bố, trong đó Sundarakannan và các đồng nghiệp đã chế tạo được bột ZnO có dải hấp thụ mạnh trong vùng bước sóng rất rộng từ 360-460 nm (NUV - BLUE) bằng phương pháp sol-gel [3], và sử dụng bột ZnO chế tạo thành công WLED với nguồn kích LED xanh lam. WLED nhận được có nhiệt độ màu CCT ~ 4986 K và CRI = 75.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi lựa chọn phương pháp chế tạo bột huỳnh quang ZnO pha tạp Cu, Mn bằng phương pháp đồng kết tủa bột ZnO trước, sau đó sử dụng phương pháp khuếch tán bề mặt để tạo ra các bột huỳnh quang