



NGUYỄN NĂNG ĐỊNH



POLYMER DẪN VÀ ĐIỐT PHÁT QUANG HỮU CƠ



TỦ SÁCH KHOA HỌC
MS: 000-KHXH-2014



NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI

MỤC LỤC

	Trang
DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT	5
LỜI NÓI ĐẦU	8
MỞ ĐẦU.....	9
CHƯƠNG I. POLYMER DẪN ĐIỆN VÀ LINH KIỆN PHÁT QUANG HỮU CƠ	11
1.1. Các chất hữu cơ và polymer dẫn điện	11
1.1.1. Các chất polymer dẫn	13
1.1.2. Tính chất điện	35
1.1.3. Tính chất quang	38
1.1.4. Tính chất quang phát quang và điện phát quang	40
1.2. Linh kiện điốt phát quang hữu cơ (OLED)	42
1.2.1. Cấu tạo – nguyên tắc hoạt động của OLED	42
1.2.2. Các lớp trong OLED.....	44
1.2.3. Hiệu suất phát quang của OLED	48
1.2.4. Các kiểu linh kiện	52
CHƯƠNG 2. CÁC KỸ THUẬT SỬ DỤNG TRONG CÔNG NGHỆ CHẾ TẠO VÀ ĐẶC TRƯNG TÍNH CHẤT VẬT LIỆU VÀ LINH KIỆN OLED.....	57
2.1. Các phương pháp công nghệ	57
2.1.1. Phún xạ cao tần magnetron.....	57
2.1.2 Hệ bốc bay vật liệu phân tử nhỏ	58
2.1.3. Hệ bốc bay màng mỏng kim loại.....	60
2.1.4. Máy quay phủ li tâm và buồng sạch cách ly	61
2.1.5. Hệ ủ nhiệt trong chân không.....	62
2.1.6. Buồng tích hợp chế tạo và đóng vỏ OLED	63
2.2. Các phương pháp đặc trưng tính chất vật liệu và linh kiện OLED	64
2.2.1. Hiển vi lực nguyên tử	64
2.2.2. Kính hiển vi điện tử quét phân giải cao FE-SEM	66

2.2.3. Phổ tán xạ Raman	70
2.2.4. Phương pháp nhiễu xạ tia X	71
2.2.5. Phép đo phổ quang học.....	72
2.2.6. Phép đo phổ quang phát quang.....	76
2.2.7. Phép đo phổ điện phát quang tích hợp đặc tuyến I-V và các thông số của linh kiện OLED	78
CHƯƠNG 3. TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU VÀ LINH KIỆN OLED THUẦN KHIẾT POLYMER.....	82
3.1. Tính chất của vật liệu hữu cơ sử dụng trong OLED	82
3.1.1. Lớp truyền lỗ trống Poly (N-vinylcarbazole)	82
3.1.2. Lớp truyền điện tử Alq3	84
3.1.3. Lớp phát quang MEH-PPV	88
3.2. Tính chất phát quang của một số OLED thuần hữu cơ	89
3.2.1. OLED cấu trúc ITO/Alq3/Al.....	89
3.2.2. OLED cấu trúc ITO/MEH-PPV/Al	92
3.2.3. OLED cấu trúc ITO/PVK/MEH-PPV/Ag	92
3.2.4. OLED cấu trúc ITO/PVK/MEH-PPV/Alq3/LiF/Al	94
3.3. OLED với lớp phát quang pha tạp chất.....	95
3.3.1. Cấu trúc mẫu đo và quá trình thực nghiệm	96
3.3.2. Hình thái học và phổ điện phát quang	97
3.3.3. Đặc tuyến dòng thế và điện dung-điện thế	99
3.3.4. Truyền hạt tải và động lực học tái hợp hạt tải	100
3.4. Hiệu ứng từ trở trong linh kiện OLED chế tạo từ PFO	103
3.4.1. Chuẩn bị mẫu OLED cho đo đạc.....	104
3.4.2. Kết quả đo.....	105
3.4.3. Phân tích ảnh hưởng của hiệu ứng từ trường	108
CHƯƠNG 4. VẬT LIỆU TỔ HỢP CẤU TRÚC NANÔ KHỐI VÀ LINH KIỆN OLED	111
4.1. Vật liệu và linh kiện từ tổ hợp cấu trúc nanô khối	111

4.1.1. Vật liệu và linh kiện OLED sử dụng lớp truyền lỗ trống tổ hợp NIP	112
4.1.2. Vật liệu và linh kiện OLED với lớp phát quang tổ hợp nanô.....	130
4.1.3. OLED với cấu trúc đầy đủ các lớp tổ hợp nanô	142
4.1.4. Đặc trưng tính chất của đèn chuẩn sử dụng trong hệ everfine YT1000 và LCS-100.....	146
4.2. Độ ổn định của OLED theo thời gian.....	150
4.3. Quy trình chế tạo OLED từ các tổ hợp NIP	153
CHƯƠNG 5. VẬT LIỆU VÀ LINH KIỆN OLED PHÁT XẠ NGƯỢC.....	160
5.1. ROLED phát ánh sáng xanh.....	160
5.1.1. Công nghệ chế tạo màng TiO_2 và MoO_3 cấu trúc que nanô.....	160
5.1.2. Tính chất của vật liệu PON.....	162
5.1.3. ROLED cấu trúc $\text{Al}/\text{Alq}_3/\text{MADN}/\text{NPB}/\text{nc-TiO}_2/\text{Ti}$	165
5.2. ROLED phát ánh sáng vàng	168
5.2.1. Tính chất lớp truyền lỗ trống $\text{PEDOT}/\text{nc-TiO}_2/\text{Ti}$	168
5.2.2. ROLED cấu trúc $\text{Ti}/\text{nc-TiO}_2/\text{PEDOT}/\text{MEH-PPV}/\text{Al}$	170
5.2.3. Tính chất lớp phát quang $\text{MEH-PPV}/\text{nc-TiO}_2/\text{Ti}$	172
5.2.4. ROLED cấu trúc $\text{Ti}/\text{nc-TiO}_2/\text{MEH-PPV}/\text{Al}$	180
5.2.5. Ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian lên đặc tuyến dòng thế I-V của ROLED màu vàng	185
5.3. So sánh vật liệu và linh kiện OLED tổ hợp kiểu NIP và PON	188
5.3.1. Về công nghệ	188
5.3.2. Về cấu trúc hình thái học và tính chất quang	188
5.3.3. So sánh điện thế ngưỡng hoạt động của linh kiện	189
5.3.4. So sánh độ bền của linh kiện	190
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	191

DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT

Alq3	Tris(8-hydroxyquinolino)aluminium
AZO	Aluminium-doped Zinc Oxide (Ôxit kẽm pha nhôm)
C ₆₀	Fullerene (Carbon 60)
CN-PPV	Cyano – substituted Poly para-phenylene vinylene
CRI	Colour Rendering Index (Hệ số hoàn màu)
EIL	Electron Injection Layer (Lớp phun điện tử)
EL	Electroluminescence layer (Điện phát quang)
EML	Emission Layer (lớp phát quang)
ETL	Electron Transfer Layer (Lớp truyền điện tử)
F8BT	Poly(9,9'-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole)
F8T2	9,9-dioctylfluorene bithiophene
FE-SEM	Field-Emission Scanning Electron Microscope (Kính hiển vi điện tử quét phân giải cao)
HHTT	Hexa(hexylthio)triphenylene
HIL	Hole Injection Layer (Lớp phun lỗ trống)
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (Quỹ đạo phân tử điền đầy cao nhất)
HTL	Hole Transfer Layer (Lớp truyền lỗ trống)
ICT	Interchain Charge Transfer (Truyền điện tích liên chuỗi)
ISC	Internal System Crossing
ITO	Tin-doped Iridium Oxide (Ôxit indi pha thiếc)
LB-550	Dynamic light scattering particle size analyzer (Máy phân tích kích thước hạt bằng tán xạ động lực học ánh sáng)
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbital (Tổ hợp tuyến tính các orbita nguyên tử)
LCD	Liquid Crystal Display (Màn hình tinh thể lỏng)
LED	Light Emitting Diode (Điốt phát quang)

LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (Quỹ đạo phân tử chưa điền đầy thấp nhất)
MEH-PPV	Poly[2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene]
MeLPPP	Methyl-Substituted Poly-Phenylene
OLED	Organic Light Emitting Diode (Điốt phát quang hữu cơ)
ROLED	Reverse OLED (OLED phát quang ngược chiều)
TOLED	Transparent Organic Light Emitting Diode (OLED trong suốt)
SOLED	Stacked Organic Light Emitting Diode (OLED xếp chồng)
PA	Polyacetylene
PANI	Polyaniline
PAT	Poly(3-Alkylthiophene)
PBD	2-(4'-biphenyl)-1, 3,4-oxadiazole
PDA	Phenylenediamine
PEDOT	Polyethylenedioxythiophene
PEDOT-PSS	Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):(poly(styrenesulfonate))
PF	Poly(9,9-Bis-(2-Ethylhexy)Fluorene-2,7-Diyl)
PFO	Polyfluorene
PIA	Photon Induced Absorption (Hấp thụ cảm photon)
PL	Photoluminescence (Quang phát quang)
PPE	Poly(P-phenylene-ethynylene)
PPP	Poly-paraphenylene
PPV	Poly para-phenylene vinylene
PTAA	Poly(3-Thiophene Acetic Acid)
PtOEP	Platinum octaethyl porphine
PTV	Poly Thiophene Vinylene

PVK	PolyVinyl Karbazone
SE	Singlet exciton
SSL	Solid-State Lighting (Chiếu sáng rắn)
ST638	4,4',4''-Tris(N- (1- naphthyl)-N-phenyl-amino)-triphenylamine
TAPC	1,1-bis[4-(di-p-tolyamino)]cyclohexane
TCO	Transparent Conducting Oxide (Ôxit dẫn điện trong suốt)
TE	Triplet exciton
TNF	Trinitrofluorenone
TPD	<i>N, N'</i> -diphenyl- <i>N, N'</i> -bis(3-methyl phenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine
TPD	<i>N,N,N',N'</i> -tetrakis(4-methoxyphenyl)-benzidine
WLED	LED trắng (White Emitting diode)
XRD	Nhiều xạ tia X

LỜI NÓI ĐẦU

Từ khi phát hiện một số polymer cũng có tính chất bán dẫn, polymer dẫn điện (Electrically conducting polymer), sau này gọi tắt là polymer dẫn là vật liệu chức năng mới trong các ngành vi điện tử, quang điện tử và quang tử. Cùng với một số phân tử khối lượng thấp, polymer dẫn được ứng dụng ngày càng nhiều trong khoa học kỹ thuật. Gần đây chúng đã thay thế tinh thể lỏng trong màn hình TV, điện thoại di động hay các linh kiện điện tử vô cơ khác. Các màn hình hiển thị hữu cơ hoạt động như linh kiện điốt phát quang điện tích rộng. Loại linh kiện này được gọi là điốt phát quang hữu cơ (Organic Light Emitting Diode) – OLED. Thâm chí, trong tương lai không xa, OLED sẽ thay thế LED vô cơ trong lĩnh vực chiếu sáng rắn – nguồn sáng thân thiện môi trường và tiết kiệm điện năng.

Tài liệu về OLED như sách chuyên khảo, giáo trình, công trình khoa học, ... trên các thứ tiếng như Anh, Đức, Pháp, Nhật, Nga rất phong phú. Ở nước ta, các tài liệu về vật lý bán dẫn (vô cơ) bằng tiếng Việt cũng đã được xuất bản / tái xuất bản từ lâu. Trong khi đó, tài liệu về polymer dẫn hay bán dẫn hữu cơ, nhất là sách chuyên khảo thì hầu như chưa có.

Trong gần 15 năm lại đây Nhóm chúng tôi đã tiến hành các nghiên cứu khoa học về vật liệu và linh kiện trên cơ sở polymer dẫn và tổ hợp nano polymer với ôxit kim loại. Các loại linh kiện được tập thể khoa học tập trung nghiên cứu và triển khai ứng dụng là OLED, pin mặt trời hữu cơ (OSC) và sensor màng mỏng hữu cơ (OTFS). Nhằm phần nào đáp ứng nhu cầu người đọc về vật liệu polymer và linh kiện vi điện tử hữu cơ đầy triển vọng ứng dụng này, tác giả tập trung biên soạn sách chuyên khảo *“Polymer dẫn và điốt phát quang hữu cơ”*. Sách được biên soạn một cách chọn lọc, cập nhật phân tích các công trình khoa học của nhiều tác giả trên thế giới và một phần đáng kể từ các công trình khoa học, luận án tiến sĩ của các thành viên trong Nhóm. Sách này có thể làm tài liệu học tập, tra cứu, tham khảo trong lĩnh vực chuyên sâu về polymer dẫn và OLED. Trong thời gian tới, khi có đủ điều kiện, chúng tôi sẽ biên soạn thêm sách chuyên khảo về OSC và OTFS phục vụ bạn đọc. Trong quá trình biên soạn, tác giả không tránh khỏi những sai sót mong tất cả độc giả đóng góp ý kiến, gửi nhận xét về cho tác giả (dinhnn@vnu.edu.vn) để sau này nếu sách này được tái bản sẽ có chất lượng tốt hơn.

Tác giả xin chân thành cảm ơn các đồng nghiệp và độc giả về những ý kiến đóng góp quý báu cho nội dung, hình thức và chất lượng của sách.

Tác giả

MỞ ĐẦU

Trong tiến trình phát triển của khoa học kỹ thuật vào cuối thế kỷ XX, đầu thế kỷ XXI có sự đóng góp to lớn của vật liệu bán dẫn vô cơ. Các linh kiện bán dẫn được sử dụng trong TV, máy vi tính, điện thoại di động, các đồ dùng điện tử cá nhân, v.v... Riêng trong lĩnh vực quang bán dẫn, màn hiển thị là một minh chứng cho tầm quan trọng của chất bán dẫn với cuộc sống dân sinh nói chung và khoa học kỹ thuật nói riêng. Màn hình giúp cho đời sống văn hóa cộng đồng trở nên phong phú, đa dạng như TV lớn bé khác nhau, các điện thoại di động, iPhone, iPad, v.v... Tuy nhiên, để chế tạo các linh kiện bán dẫn đòi hỏi công nghệ cao, tiêu thụ nhiều điện năng và hiệu suất sử dụng vật liệu thấp, như nuôi đơn tinh thể, epitaxi, cấy ion, v.v... Những năm gần đây, do nhu cầu năng lượng lớn cho phát triển kinh tế - xã hội của tất cả các quốc gia, khủng hoảng năng lượng toàn cầu ngày càng trở nên trầm trọng, một trong những vấn đề lớn đặt ra cho khoa học kỹ thuật là làm thế nào có thể chế tạo ra các linh kiện thiết bị hay hệ thống vi điện tử, trong đó có cả nguồn chiếu sáng tiêu điện năng tiêu thụ được giảm thiểu. Thiết bị TV đầu tiên phục vụ cho nhu cầu của con người được phát minh vào những năm 50 của thế kỷ trước, chúng có độ phân giải thấp, màn hiển thị đen trắng, tiêu tốn nhiều điện năng. Sang thế kỷ XXI các TV bóng đèn điện tử đã được thay thế bằng TV bán dẫn, vi mạch, siêu vi mạch, ... vừa có độ phân giải cao, vừa nhẹ, nhiều màu sắc vừa tiêu tốn ít điện năng, trong đó màn hình phẳng sử dụng kỹ thuật hiển thị plasma, tinh thể lỏng (LCD) với đèn chiếu hậu là điốt phát quang vô cơ (LED), ... Các trang thiết bị này đã tiết kiệm điện năng đáng kể so với những năm thập kỷ 80 của thế kỷ trước. Mặc dù vậy, các công nghệ nền tạo ra chúng vẫn tiêu thụ không ít điện năng.

Song hành với sự phát triển của các lĩnh vực khoa học kỹ thuật khác nhau, công nghệ vật liệu đóng vai trò then chốt cho sự phát triển khoa học kỹ thuật, mà nổi trội nhất là tìm ra và ứng dụng triệt để hai chất bán dẫn Si và Ge vào các linh kiện bán dẫn (tiền đề cho công nghiệp bán dẫn, điện tử và tự động hóa, ...). Ở đầu thế kỷ XXI vật liệu polymer với sự đa dạng về chủng loại và khả năng ứng dụng rộng rãi trong tất cả các lĩnh vực đã làm thay đổi nền văn minh nhân loại. So với các nguyên tố vô cơ hữu hạn, quá trình tổng hợp đa dạng hóa các loại vật liệu mới để tạo ra nhiều tính chất mới ngày càng bấp bênh, thì polymer có thể khắc phục nhược điểm này vì chúng là vật liệu rất đa dạng. Polymer, nhất là polymer dẫn ngày càng “thâm sâu” vào các lĩnh vực khoa học kỹ thuật tiên tiến. Riêng trong công nghệ bán dẫn, nay đã được thay thế dần bởi hợp chất hữu cơ và polymer dẫn. Các polymer dẫn có tính chất giống như bán dẫn, cho nên còn gọi là bán dẫn hữu cơ, có các đặc thù riêng như mềm

đẻo, dễ trải rộng và mỏng, công nghệ chế tạo linh kiện đơn giản. Vì thế chúng ngày càng được quan tâm nghiên cứu để có thể ứng dụng thay thế hiệu quả cho bán dẫn vô cơ khó chế tạo mà giá thành lại cao.

Các nghiên cứu gần đây chứng tỏ sự thâm nhập của polymer dẫn vào lĩnh vực vi điện tử thay cho bán dẫn vô cơ, điển hình là điôt phát quang hữu cơ (OLED), pin mặt trời hữu cơ OSC), cảm biến, linh kiện transistor hữu cơ, mạch tích hợp hữu cơ, v.v... dựa trên các polymer dẫn, polymer kết hợp và phân tử nhỏ đã cho thấy tiềm năng ứng dụng rất lớn của polymer dẫn.

Xét riêng trong trường hợp hiển thị và chiếu sáng rắn, màn hình OLED có nhiều ưu điểm hơn hẳn màn hình LCD (loại màn hình tiên tiến nhất của thế kỷ trước) là do gọn nhẹ, tiêu hao năng lượng ít. Các ưu điểm đó của OLED là hiệu suất hiển thị cao, màu sắc đa dạng và trung thực cùng với độ phân giải cao và góc hiển thị lớn, đặc biệt nhất là tính siêu mỏng và dẻo của chúng sẽ làm tăng khả năng ứng dụng của OLED cho các thiết bị hiển thị tinh tế và chiếu sáng rắn hiện đại

CHƯƠNG I. POLYMER DẪN ĐIỆN VÀ LINH KIỆN PHÁT QUANG HỮU CƠ

1.1. Các chất hữu cơ và polymer dẫn điện

Những nghiên cứu đầu tiên về vật liệu phát quang hữu cơ đã bắt đầu từ những năm của thập kỷ 70, thế kỉ XXI, khi các nhà khoa học tìm ra khả năng dẫn điện của các polymer, làm cho chúng có thể thay đổi từ không dẫn (chất điện môi) thành dẫn tốt (chất kim loại) bằng cách pha tạp chất hay kết hợp hai loại polymer với nhau.

Polymer dẫn điện đầu tiên đó là polyacetylene, được chế tạo bởi Shirakawa [Ito et al., 1974]. Các khám phá tiếp theo [Chiang et al., 1977] cho thấy độ dẫn của polymer có thể tăng lên gấp 12 lần bằng cách pha tạp ôxy hóa. Tiếp theo, nhiều màng mỏng điện phát quang hữu cơ đã được chế tạo thành công vào những năm 1980 [Tang & Van Slike, 1987]. Các tác giả đã chứng minh quá trình điện phát quang của các polymer dẫn xảy ra trên linh kiện ba lớp chế tạo từ lớp phát quang hữu cơ, anốt và catốt. Các polymer kết hợp dùng làm lớp phát quang xuất hiện trễ hơn, khi Burroughes [Burroughes et al., 1990] và các cộng sự đã công bố chế tạo thành công các điốt phát quang trên cơ sở polymer kết hợp, mở đầu cho quá trình phát triển ngành quang – điện tử hữu cơ. Lớp phát quang mạnh Alq3 cũng đã được phát hiện năm 1995 [Kepler et al., 1995]. Tính chất phát quang của Alq3 được đo bởi phổ quang phát quang và điện phát quang. Sau đó, lĩnh vực này tiến triển mạnh và các sản phẩm thương mại đầu tiên dựa trên các điốt phát quang hữu cơ đã được đưa ra thị trường [Servati et al, 2002].

Từ khi khám phá hiện tượng phát quang của vật liệu hữu cơ, linh kiện và thiết bị phát quang hữu cơ ngày càng được phát triển và hoàn thiện. Thời gian sống của thiết bị cũng như hiệu suất hoặc điện thế làm việc được gia tăng và hoàn thiện thêm rất nhiều. Các màn hình phẳng kích thước lớn đang được các tập đoàn sản xuất lớn trên thế giới như Sony, Kodak, Sanyo, Samsung, v.v... tập trung nghiên cứu. Bên cạnh đó các nghiên cứu về linh kiện cảm biến hữu cơ cũng được phát triển mạnh mẽ, nhằm mục đích thay thế cho các linh kiện bán dẫn vô cơ vì giá thành thấp và sự đa dạng của chúng. Dưới đây là những ưu và nhược điểm chính của các bán dẫn hữu cơ.

- Ưu điểm: Có các tính chất tương đồng với các bán dẫn vô cơ, đáp ứng các tính chất điện, quang điện; giá thành thấp hơn; Có thể chế tạo diện tích lớn; Mềm dẻo, có thể tạo hình cong đa dạng; Màu sắc hiển thị phong phú và trung thực; Góc hiển thị rộng.

- Nhược điểm: Không chịu được nhiệt độ không cao; Độ linh động của các hạt tải điện còn chưa cao.

Các lĩnh vực ứng dụng của bán dẫn hữu cơ hiện nay là linh kiện OLED, màn hình OLED phẳng hoặc cong kích thước lớn, pin mặt trời hữu cơ, photodetector, các loại transistor, các cảm biến hoá học, bộ nhớ hữu cơ, chiếu sáng rắn, v.v...

Tất cả các cấu hình OLED đều có thể phát triển thành màn hình hiển thị hữu cơ kích thước lớn góp phần làm đa dạng thị trường màn hình phẳng, đồng thời chúng có nhiều tính năng ưu việt hơn so với các màn hình phẳng đang có. Bảng 1.1 đưa ra các so sánh màn hình OLED với màn hình LCD - một loại màn hình phẳng phổ biến hiện nay:

Bảng 1.1: So sánh giữa màn hình OLED và LCD

OLED	LCD
OLED tự phát sáng, là linh kiện hiển thị tích cực.	Hiển thị LCD cần có đèn hậu
OLED có góc nhìn rộng hơn (gần 170°).	LCD có góc nhìn khoảng 30°. Tiêu hao năng lượng thấp (2-10V).
Màn hình OLED tiêu hao ít năng lượng hơn.	Màn hình LCD tiêu hao nhiều điện năng do đèn chiếu hậu.
OLED có phổ màu rộng, ~(16,78 triệu màu).	LCD có phổ màu khoảng 262.000 màu.
OLED hiển thị các loại màu trung thực, gần với màu tự nhiên	LCD có ánh xanh da trời mạnh trong vùng tối của hình ảnh và ánh sáng đỏ mạnh trong các điểm sáng.
OLED có độ tương phản cao (tỷ số tương phản khoảng 3000:1).	LCD có độ tương phản thấp (tỷ số tương phản khoảng 200:1).

1.1.1. Các chất polymer dẫn

Các vật liệu bán dẫn hữu cơ được phân biệt thành 2 loại, bán dẫn hữu cơ polymer hay còn gọi là polymer kết hợp và polymer có khối lượng phân tử thấp hay còn gọi là vật liệu phân tử thấp. Gần đây, sự phân biệt này không còn rõ ràng do sự xuất hiện của các vật liệu lai, chúng kết hợp các tính chất và các thuộc tính của các vật liệu polymer và vật liệu phân tử thấp [Turro, 1991]. Một số ví dụ của các loại vật liệu này được liệt kê dưới đây cùng với tên viết tắt của chúng. Ở đầu quyển sách tất cả các từ viết tắt cũng được giải thích đầy đủ.

Các vật liệu bán dẫn hữu cơ và cơ kim:

- Các bán dẫn hữu cơ phân tử nhỏ: Pentacene, Perylene, TPD, PBD, C₆₀, Alq₃, PtOEP, btpacac, ADS053RE, 70-PBT-S12, HHTT, N₃, TNF.
- Các bán dẫn hữu cơ polymer: PPV, MEH-PPV, CN-PPV, PPE, PPP, MeLPPP, PAT, PTV, PTAA, PF, F8BT, F8T2.
- Các vật liệu lai: PVK, ST638, TPD, NDSP.
- Các vật liệu cơ kim: PA, PDA, PANI, PEDOT.

Trong khuôn khổ sách chuyên khảo này chúng tôi sẽ trình bày tổng quan các thuộc tính của polymer dẫn nêu trên. Tiếp theo là diễn giải và phân tích kết quả của các công trình khoa học, trong đó có cả các công trình của chúng tôi liên quan công nghệ chế tạo vật liệu và linh kiện OLED.

a. Cấu tạo phân tử và các liên kết trong phân tử

Điểm then chốt để phân biệt vật liệu hữu cơ với vô cơ là khi bị kích thích thì trong vật liệu vô cơ kích thích ấy mang tính không định xứ (delocalised), được mô tả bởi vector sóng **k**. Trong khi đó đối với vật liệu hữu cơ, các kích thích đó có tính định xứ. Để hiểu về bán dẫn hữu cơ, cần tìm hiểu liệu bán dẫn hữu cơ có “khe vùng năng lượng” tồn tại trong đơn phân tử (tương đương với độ rộng vùng cấm trong bán dẫn vô cơ). Muốn hiểu kỹ vấn đề này bạn đọc có thể tham khảo trong các tài liệu về hoá học carbon [Hadziioannou & Van Hutten, 2000].

Đồng vị carbon phổ biến nhất là ¹²C (nhân có 6 neutron và 6 proton). Trong carbon nguyên tử, 6 điện tử chiếm các orbita như trên Bảng 1.2.

Bảng 1.2. Cấu hình điện tử của carbon: $1s^2 2s^2 2p^2$

Orbita	1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z
Số điện tử	2	2	1	1	0

Các orbita lai (hybrid orbital)

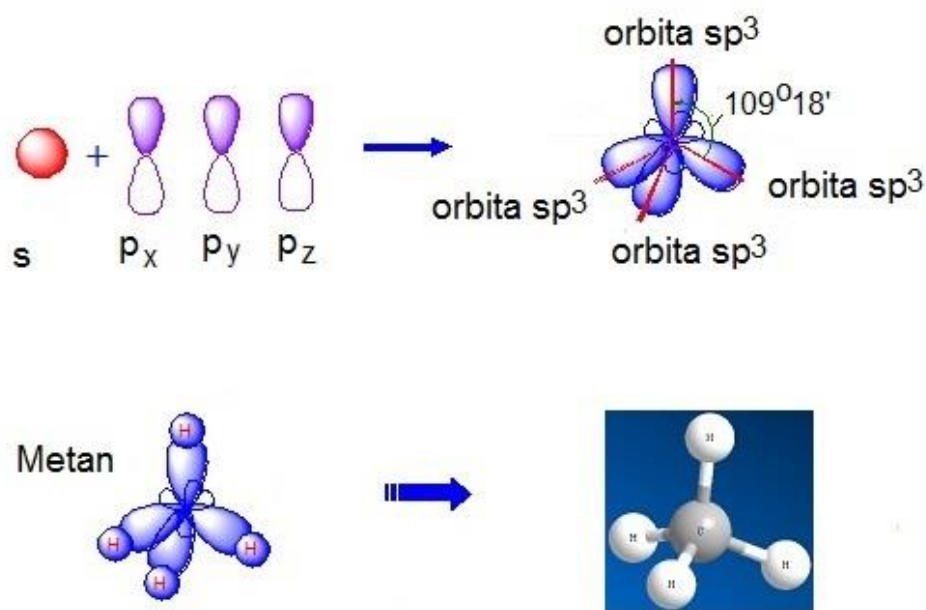
Carbon, cũng như các nguyên tố hoá học khác, được hình thành bởi các liên kết cộng hoá trị, bằng cách dùng chung các điện tử ngoài cùng của các nguyên tử để cho lớp vỏ điện tử ngoài cùng được lấp đầy. Vì vậy, các orbita nguyên tử trở thành các orbita phân tử.

Carbon hình thành 2 liên kết để thêm vào 2 điện tử lấp đầy các chỗ trống trong 2 orbita p (p_x và p_y) chưa đầy. Theo cách này, carbon có hoá trị 2, hình thành 4 liên kết. Trong carbon (cũng như một vài nguyên tử khác), liên kết hoá học tiến triển theo các bước trung gian: “hoạt hoá” (promotion) và “lai hoá” (hybridization). Do đó các orbita nguyên tử chuyển thành các orbita lai, rồi thành các orbita phân tử. Đối với quá trình lai hoá, một điện tử 2s được hoạt hoá, dẫn tới orbita p_z trống, tạo ra $1s^2 2s^1 2p^3$. Sau đó, carbon liên kết lai hoá điện tử 2s còn lại với các điện tử khác:

Với 3 orbita 2p → các lai hoá sp^3
 hay 2 orbita 2p → các lai hoá sp^2
 hay 1 orbita 2p → lai hoá sp

Các orbita lai sp^3

Có 4 nhánh hướng tới các đỉnh của một tứ diện. Góc giữa các nhánh là $109,5^\circ$. Trong liên kết dạng này, carbon có thể hình thành 4 liên kết, nghĩa là bằng cách dùng chung điện tử với lớp vỏ 1s của hiđrô: ví dụ CH_4 (methane) minh họa trên Hình 1.1, hay với carbon sp^3 khác (nghĩa là: H_3C-CH_3 , ethane). Liên kết C-C trong ethane được gọi là liên kết σ . Các liên kết σ rất mạnh, ví dụ như kim cương gồm các carbon liên kết với nhau chỉ toàn bằng liên kết σ .



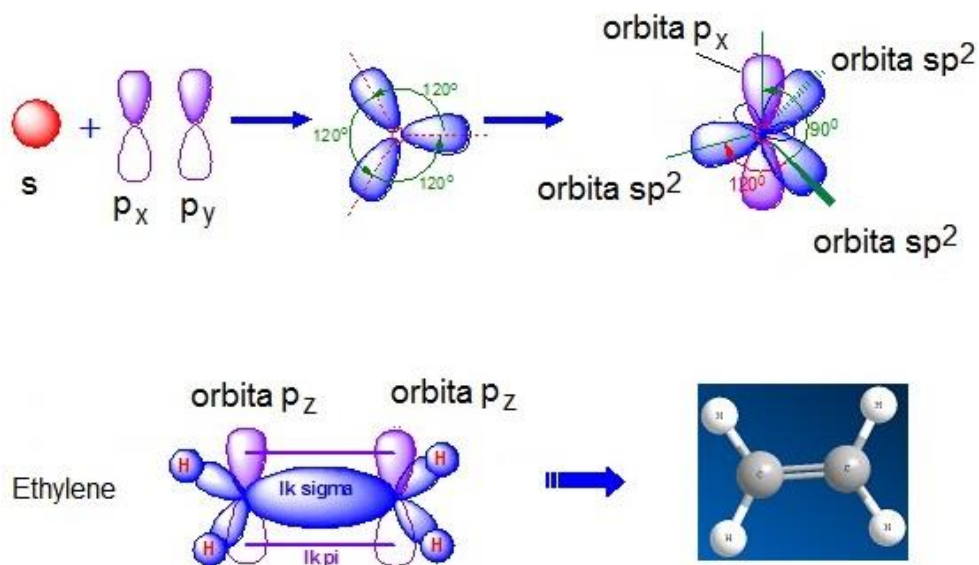
Hình 1.1. Sự hình thành các orbital lai hóa sp^3 và phân tử metan (CH_4)

Các orbital lai sp^2

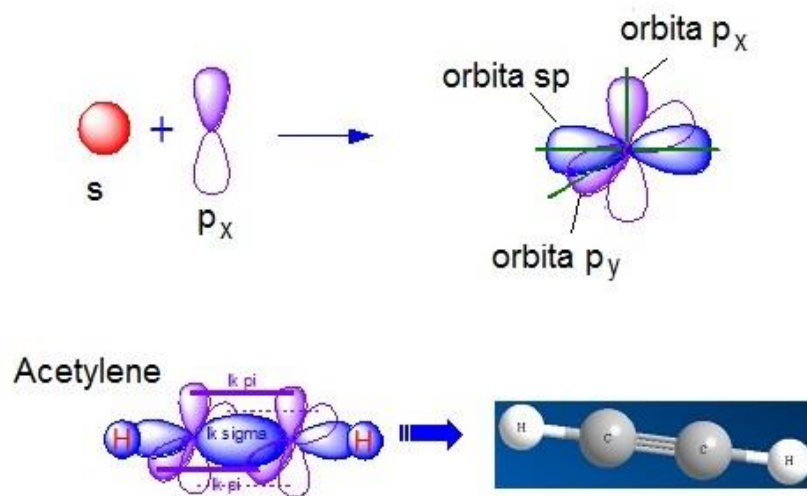
Có 3 nhánh nằm trong mặt phẳng, tạo từng cặp với nhau góc 120° , và orbital p còn lại vuông góc với mặt phẳng như được minh họa trên Hình 1.2. Trong orbital dạng này, carbon lai sp^2 cần liên kết với một carbon lai sp^2 khác để hình thành phân tử, ví dụ như $H_2C=CH_2$: 2 của 3 nhánh của mỗi C liên kết với H. Nhánh thứ 3 của mỗi C chồng chập với orbital sp^2 của C khác, để hình thành liên kết σ . Các orbital p còn lại của cả hai C chồng chập nhau, hình thành liên kết carbon/carbon khác, được gọi là liên kết π . (liên kết $1\sigma + 1\pi$: nối đôi C (Hình 1.2)).

Các orbital lai sp

Có 2 “nhánh” dọc theo một trục (thường là x) tạo với nhau góc 180° , và 2 orbital p còn lại (dọc theo trục y và z). Trong dạng này C có thể liên kết với 2 H và với một orbital lai sp khác. Nó hình thành 1 liên kết σ giữa các orbital sp, và các orbital 2p còn lại của mỗi nguyên tử chồng chập để hình thành 2 liên kết π (carbon nối ba). Ví dụ là Ethene (acetylene), $HC\equiv CH$ được minh họa trên Hình 1.3. Các độ dài liên kết là: $C-C \cong 1,45 \text{ \AA}$; $C=C \cong 1,33 \text{ \AA}$; $C\equiv C \cong 1 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$).



Hình 1.2. Sự hình thành các orbital lai hóa sp^2 và phân tử ethylene (C_2H_4)



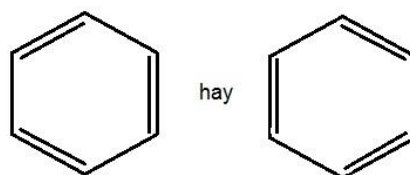
Hình 1.3. Sự hình thành các orbital lai hóa sp và phân tử acetylene (C_2H_2)

Đây là một liên kết yếu, orbital tương ứng thì thường bất định xứ, nghĩa là chiếm một không gian tương đối lớn tính từ carbon gốc của nó.

Vòng Benzen

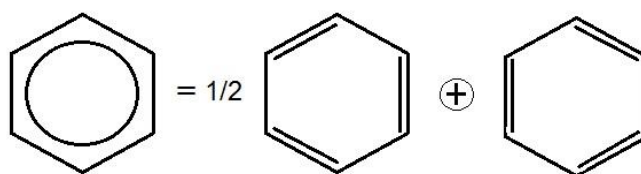
Các orbital lai sp^2 có góc 120° tương ứng đối với từng cặp liên kết. Vì thế từ 6 liên kết σ của các carbon sp^2 chúng ta có thể hình thành một hình lục giác đều. Mỗi C sẽ hình thành 2 liên kết σ , mỗi liên kết sẽ nối với carbon lân cận của chúng. Một orbital

sp^2 còn lại của mỗi C được liên kết, ví dụ như với H. Các orbita p còn lại sẽ chồng chập để hình thành các liên kết π . Cấu trúc của phân tử benzen được minh họa trên Hình 1.4.



Hình 1.4. Hai cấu trúc biên giới hạn của vòng Benzene.

Trên thật tế, vị trí của các liên kết π hoàn toàn không được xác định rõ ràng. Sự chồng chập lượng tử của hai trạng thái biên giới hạn được chấp nhận, ở khía cạnh nào đó không thể quy cho các liên kết đôi điện tử π là bất định xứ hoàn toàn để hình thành “mây điện tích” mở rộng toàn phân tử (Hình 1.5).



Hình 1.5. Cấu trúc của benzen. Cạnh của vòng có độ dài là $1,39 \text{ \AA}$, trung gian giữa các độ dài liên kết C-C và C=C.

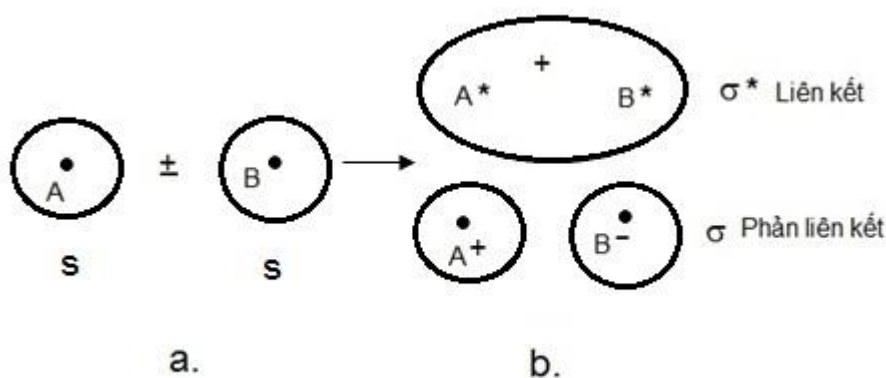
Vòng benzen là một trong những khối được xây dựng linh hoạt và quan trọng nhất của hoá học hữu cơ. Các điện tử π bất định xứ của nó có các tính chất đặc biệt khi tương tác với ánh sáng, nhờ đó một số phân tử chứa các vòng benzen có thể cho hay nhận các điện tích tương đối dễ dàng. Hầu hết các vấn đề vật lý phân tử, bao gồm vật lý bán dẫn hữu cơ đều liên quan đến các phân tử chứa các vòng benzen [Cornnil et al., 1997]. Vòng benzen là nguồn gốc của các phân tử kết hợp, chúng là các phân tử có các liên kết carbon nối ba/đơn hay đôi/đơn luân phiên. Trong các phân tử kết hợp, các điện tử π bất định xứ xuyên suốt toàn bộ phân tử và liên kết tương đối lỏng lẻo. Các tính chất điện của các polymer kết hợp đều liên quan đến các điện tử π bất định xứ này.

orbital π không lai hóa



Hình 1.7. Sự chồng chập của các orbital p_z trong vòng benzene (nét đứt)

Trong hầu hết các trường hợp chỉ có các điện tử hoá trị trong lớp vỏ p và s đóng góp vào các liên kết và cấu trúc vùng. Các điện tử s chỉ có thể hình thành nên các liên kết loại σ (các liên kết trực). Trong khi đó các điện tử p có thể hình thành cả hai liên kết loại σ và loại π (liên kết ngoài trực). Các liên kết π có năng lượng liên kết thấp, vì thế các điện tử ở liên kết này là bất định xứ. Các liên kết π thường hợp với liên kết σ tạo thành các nối đôi hay nối ba. Hình 1.8 và 1.9 minh họa các liên kết điện tử lớp s và lớp p tương ứng.



Hình 1.8. Liên kết σ hình thành từ điện tử 2s. Khi A và B có các hàm sóng đối xứng, và các hàm spin phản đối xứng: liên kết là σ -liên kết. Nếu chúng có các hàm sóng phản đối xứng và các hàm spin đối xứng: liên kết là σ -phản liên kết.

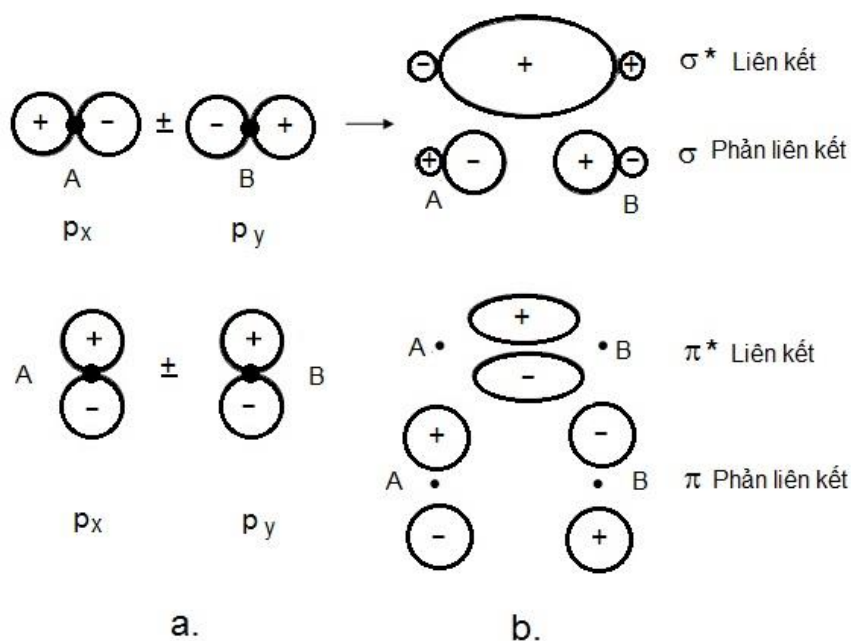
Hình 1.8 minh họa các liên kết σ trong trực, tương tự các hàm sóng đối xứng và các hàm spin phản đối xứng được gọi là σ^* -liên kết. Ngược lại các hàm sóng phản đối xứng và các hàm spin đối xứng được gọi là σ -phản liên kết. Hình 1.9 minh họa các liên kết π ngoài trực. Trong liên kết π , sự chồng chập hàm sóng thì không mạnh

như trong liên kết σ và có năng lượng liên kết thấp hơn. Tương tự, lực đẩy của liên kết π -phản đối xứng cũng yếu hơn [Hadziioannou & Hutten, 2000].

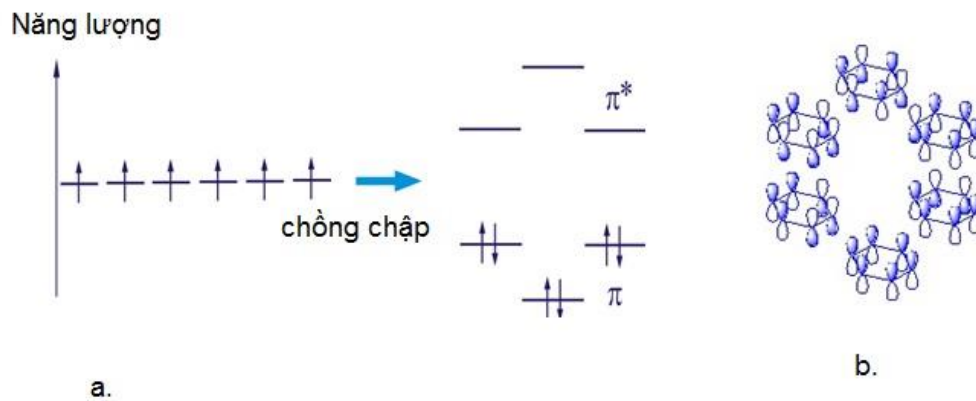
Việc trộn lẫn các orbital- p_z (nguyên tử) suy biến dẫn đến các mức năng lượng trong phân tử có thể tách thành hai vùng π và π^* hay liên kết và phản liên kết được minh họa trên Hình 1.10.

Các mức- π được điện tử chiếm đầy tương đương với các mức năng lượng trong vùng hoá trị của các bán dẫn vô cơ. Mức phân tử bị chiếm đầy cao nhất gọi là mức HOMO (The highest occupied molecular orbital). Các mức- π^* không bị chiếm chỗ tương đương với các mức năng lượng trong vùng dẫn của bán dẫn vô cơ. Mức phân tử không bị chiếm chỗ thấp nhất gọi là LUMO (The lowest unoccupied molecular orbital). Đặc trưng cấu trúc của hầu hết các polymer kết hợp là hệ π (các orbital p_z), chúng dài gần như “vô hạn” - mở rộng trên một lượng lớn các đơn vị monomer tuần hoàn. Đặc điểm này dẫn đến độ dẫn theo trục của chuỗi trong các polymer là lớn nhất.

Cấu trúc điện tử của các bán dẫn hữu cơ trong vùng hoá trị thường được mô tả bởi lý thuyết LCAO và trong vùng dẫn là MO. Phương pháp LCAO và MO được trình bày chi tiết dưới đây (Hình 1.9 và 1.10).



Hình 1.9. Các liên kết được hình thành từ các điện tử lớp p.



Hình 1.10. Hai vùng năng lượng π và π^* (a) và mô hình cấu trúc (b) của phân tử benzene.

Hình 1.9 trên minh họa các liên kết σ trong trục, tương tự các hàm sóng đối xứng và các hàm spin phản đối xứng (gọi là σ -liên kết). Ngược lại các hàm sóng phản đối xứng và các hàm spin đối xứng được gọi là σ -phản liên kết. Hình 1.10 minh họa các liên kết π ngoài trục. Trong liên kết π , sự chồng chập hai hàm sóng không mạnh như trong liên kết σ , năng lượng liên kết vì thế thấp hơn.

Mô hình LCAO

Một phương pháp phổ biến để tính cấu trúc vùng năng lượng thường sử dụng cho các phân tử hữu cơ là phương pháp LCAO - phương pháp tổ hợp tuyến tính của các orbita nguyên tử [Yu & Cardona, 1996]. Cơ sở của phương pháp này là hàm sóng điện tử có thể mô tả bởi sự chồng chập của các hàm sóng điện tử nguyên tử. Trong tinh thể, phương pháp này thường được sử dụng để mô tả vùng hoá trị hơn là vùng dẫn, vì nó là phép tính gần đúng liên kết mạnh. Trong các tính toán cấu trúc vùng, thông số “chồng chập” hay “phủ” hàm sóng có ý nghĩa vật lý là tương tác của các điện tử trong trường tinh thể.

Các thông số chồng chập liên kết được tìm thấy như là các yếu tố ma trận của Hamiltonian tương tác trong biểu diễn điều hoà toạ độ cầu. Chỉ có 5 yếu tố ma trận khác 0, trong đó ba là:

$$\langle s|H|s\rangle = E_{ss\sigma}$$

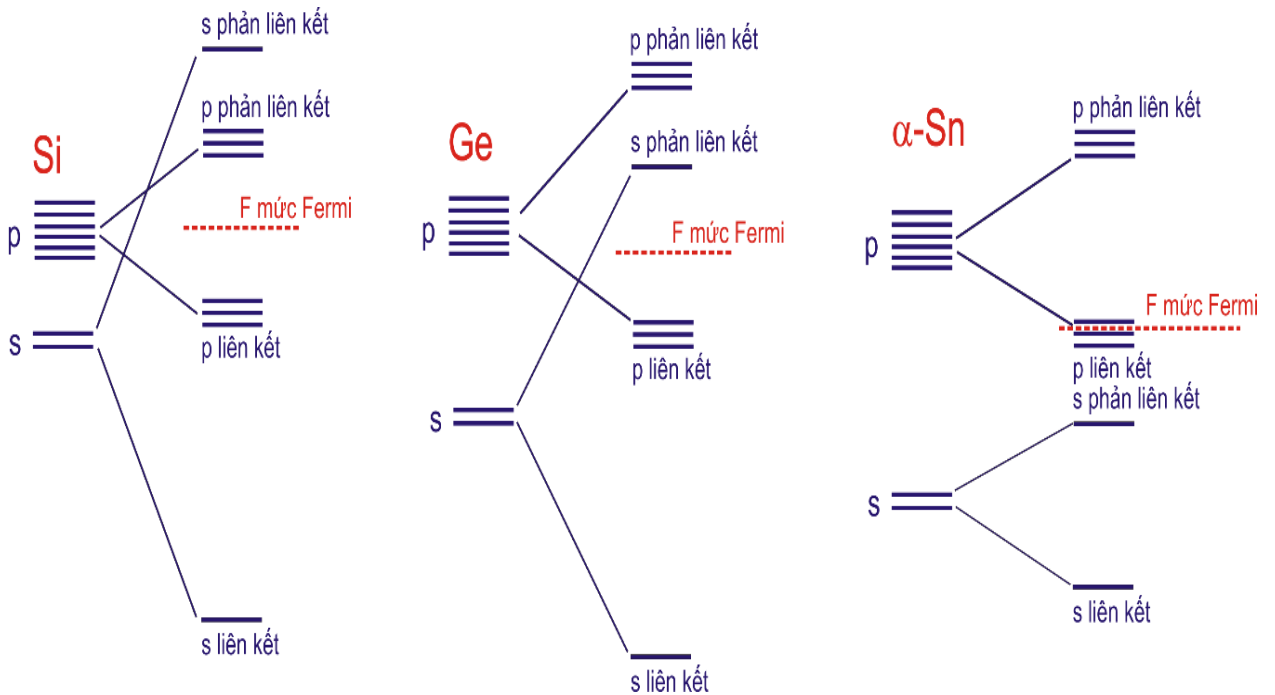
$$\langle s|H|p_z\rangle = E_{sp\sigma}$$

$$\langle p_z|H|p_z\rangle = E_{pp\sigma}$$

và hai là:

$$\langle p_x | H | p_x \rangle = \langle p_y | H | p_y \rangle = E_{pp\pi}$$

Trong đó s là hàm sóng phương vị của orbita s ; còn p_x , p_y , p_z là 3 hàm sóng phương vị riêng của orbita p , và E là năng lượng liên kết. Sự khác biệt về năng lượng của các phản liên kết và liên kết bằng 2 lần năng lượng này. Giả sử trục z dọc theo liên kết, khi đó trục x và y có thể hoán đổi nhau. Thuận lợi lớn nhất của phương pháp LCAO là khi tính toán cấu trúc vùng của các hợp chất, các thông số chồng chập có thể được đánh giá từ các vật liệu tinh khiết ban đầu. Do đó, nếu biết các hằng số mạng và cấu trúc tinh thể của các vật liệu ban đầu, chúng ta có thể đoán nhận được các thông số quan trọng của hợp chất. Trong Hình 1.11, minh họa ba vùng năng lượng của các bán dẫn Si, Ge và α -Sn ở cột IV.

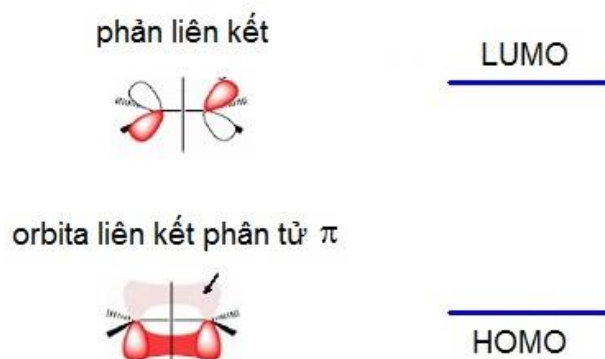


Hình 1.11. Các thông số chồng chập và các vùng bị tách trong bán dẫn loại IV: Si, Ge, α -Sn. α -Sn hoạt động giống như kim loại do vị trí của mức Fermi (orbita p được lấp đầy một phần).

Phương pháp LCAO không chỉ có tác dụng tốt khi định tính các kết quả về cấu trúc vùng và định lượng các vùng hoá trị, mà còn là phương pháp được chọn lựa để tính toán cấu trúc vùng cho các bán dẫn hữu cơ, cho phép hiểu bản chất của các orbita phân tử trong các oligomer và polymer cấu trúc chuỗi ngắn.

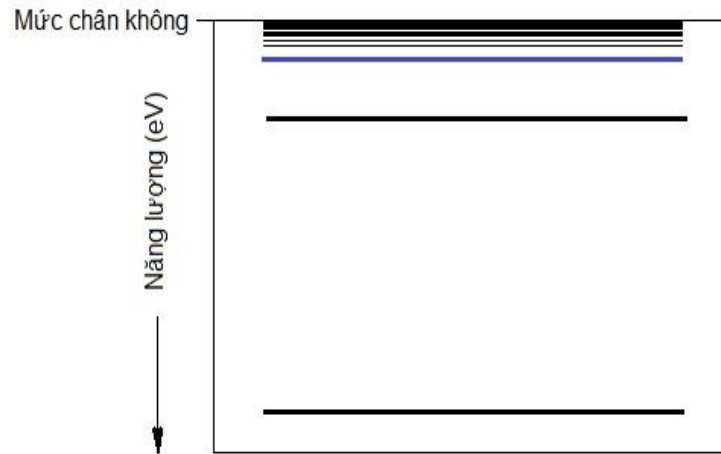
Khoảng cách năng lượng giữa mức LUMO và HOMO được xem như tương đương vùng năng lượng cấm trong bán dẫn hữu cơ. Hầu hết các loại polymer dẫn có

năng lượng vùng cấm trong khoảng 1,5 đến 3,0 eV (như minh họa trên Hình 1.12). Vì vậy chúng rất thích hợp cho công nghệ chế tạo các linh kiện quang điện tử phát ánh sáng trong vùng khả kiến [Yu, 1996].



Hình 1.12. Độ rộng vùng cấm hình thành từ các mức LUMO và HOMO của polymer dẫn.

Từ cơ học lượng tử, chúng ta biết rằng các nguyên tử có các mức điện tử riêng biệt, gián đoạn. Chỉ có các mức năng lượng thấp được lấp đầy điện tử, tất cả các mức khác là trống. Ánh sáng hay nhiệt độ có thể kích thích điện tử lên các mức cao hơn, khi hồi phục về năng lượng thấp chúng phát ánh sáng. Hình 1.13 minh họa các mức điện tử của một nguyên tử giống hydro. Đối với polymer dẫn, sơ đồ năng lượng điện tử sẽ thay đổi khi ghép các đơn nguyên tử thành các chuỗi polymer. Khi chỉ có một nguyên tử, mỗi trạng thái trong nguyên tử có thể chứa hai điện tử, một với spin hướng lên (spin-up) và một với spin hướng xuống (spin-down). Ghép hai nguyên tử với nhau, có thể có một điện tử với spin-up và một điện tử với spin-down nằm trong một trạng thái, nhưng cũng có thể tồn tại trạng thái có các điện tử đều có spin cùng hướng lên hoặc cùng hướng xuống.

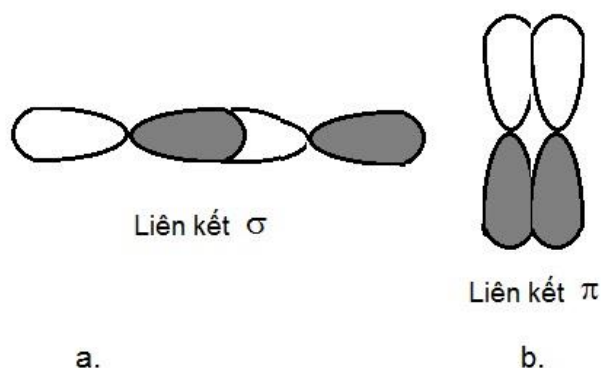


Hình 1.13. Sơ đồ các mức điện tử học của một nguyên tử giống hydro.

c. Các mức năng lượng phân tử và cấu trúc vùng của bán dẫn hữu cơ

Vì hai điện tử (của hai nguyên tử) tạo nên liên kết giữa hai nguyên tử để hình thành phân tử có thể nằm ở một trong hai trạng thái có năng lượng khác nhau, nên các mức đóng góp vào liên kết tách ra và do đó làm tăng gấp đôi số trạng thái mà trong các trạng thái này có thể chứa các điện tử năng lượng cao. Rõ ràng là trong liên kết phân tử trên, tổ hợp spin-up/down là cấu hình liên kết vì năng lượng của nó thấp hơn đối với các nguyên tử tách rời. Các cấu hình spin-up/up hay down/down được gọi là phản liên kết, vì chúng có năng lượng cao hơn các mức năng lượng trong hai nguyên tử tách rời [Chance et al., 1975].

Độ sai biệt về năng lượng của các mức liên kết và phản liên kết lớn hay nhỏ phụ thuộc vào loại liên kết. Liên kết σ cộng hoá trị (Hình 1.14a) tách các mức rất mạnh và tất cả các điện tử sẽ nằm trong các trạng thái liên kết. Mặc dù các trạng thái phản liên kết bất định xứ có thể đóng góp vào độ dẫn, nhưng không có điện tử nào nằm trong các trạng thái phản liên kết này. Do đó hầu hết các phân tử có loại liên kết này đều có tính chất của điện môi.

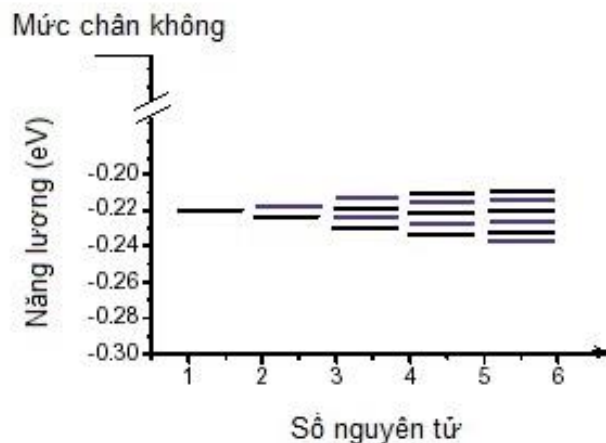


Hình 1.14. Minh họa sự khác nhau của các liên kết π và σ lớp p trong liên kết $C=C$.

Xét đến các liên kết yếu hơn, nghĩa là các mức năng lượng liên kết và phản liên kết gần nhau hơn. Một trong các liên kết phân tử yếu hơn là liên kết π trong nối đôi (thậm chí là nối 3). Trong đó, một nối vẫn là liên kết σ , nhưng nối còn lại là liên kết π không mạnh và bất định xứ cao (Hình 1.14b).

Sự bất định xứ tốt nhất đạt được trong nối đôi và đơn luân phiên nhau giữa các nguyên tử carbon (mặc dù các liên kết trong bán dẫn không giới hạn trong liên kết carbon – carbon). Trong trường hợp này, nếu đưa các nguyên tử lại gần nhau để hình thành một phân tử, các mức sẽ tách ra nhưng vẫn có năng lượng gần nhau. Điều này gọi là kết hợp và chiều dài kết hợp xác định số nối đơn và đôi luân phiên nhau trong một hàng.

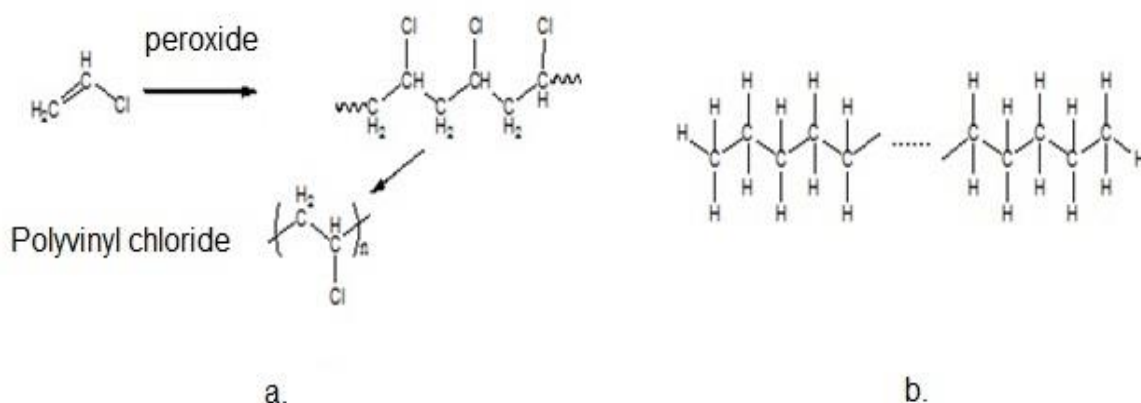
Có thể tưởng tượng rằng nếu xây dựng một chuỗi nhiều nguyên tử, chúng ta sẽ có nhiều mức, luôn luôn tách thành các mức liên kết và phản liên kết như được mô tả trong Hình 1.15. Nói một cách khác, khi kích thước của phân tử tăng thì số orbita phân tử liên kết và phản liên kết tăng. Do đó sự chồng chập của các orbita p_z không lai hoá từ các liên kết đôi trong polymer kết hợp dẫn đến một số lớn các mức năng lượng. Nếu tăng số nguyên tử tới vô cùng, các mức năng lượng sẽ rất sát nhau tạo nên vùng năng lượng.



Hình 1.15. Mức điện tử học từ một đến nhiều nguyên tử

Tóm lại, vật liệu phân tử nhỏ sẽ có các mức năng lượng gián đoạn và các phân tử dài vô hạn (polymer kết hợp) sẽ có các cấu trúc vùng (có vùng cấm nhỏ nếu có các liên kết π , vùng cấm lớn nếu chỉ có các liên kết σ). Tuy nhiên, rất khó để tổng hợp được các phân tử polymer có chuỗi dài mà không có bất kỳ sai hỏng nào. Điều gì sẽ xảy ra khi polymer có sai hỏng và chỉ có các chuỗi ngắn?

Trở lại định nghĩa polymer và oligomer. Cả hai được hình thành từ một số monomer – các đơn vị lặp lại. Monomer là phân tử cơ sở cho các chuỗi của polymer và oligomer, là đơn vị nhỏ nhất được lặp lại nhiều lần. Ví dụ như polyvinyl chloride (PVC) hay polyethylene được minh họa trong Hình 1.16.

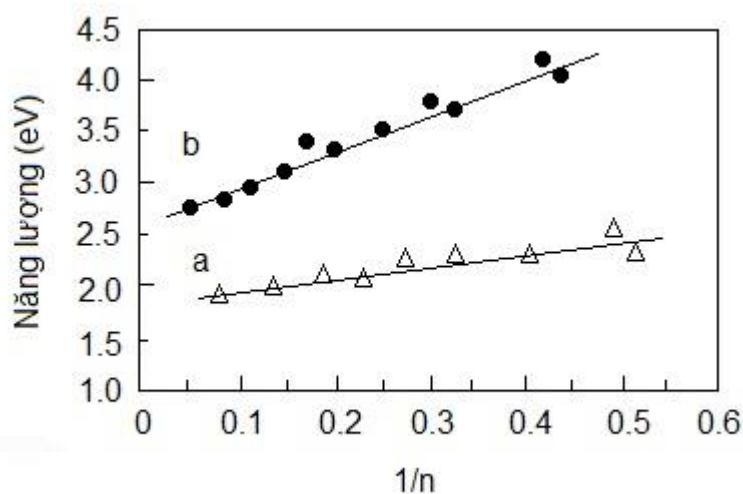


Hình 1.16. Quá trình polymer hoá của polyvinyl chloride (a) và phân tử polyethylene, đơn vị monomer là $-\text{CH}_2-$ và đơn vị cuối là $-\text{CH}_3$ (b).

Vì số đơn vị monomer lặp lại xác định các đặc tính điện tử, nên phân tử được gọi là monomer (một đơn vị lặp lại) hay oligomer (đơn vị lặp lại nhỏ hơn 10 hay 15) và polymer (đơn vị lặp lại lớn hơn 10). Ranh giới giữa polymer và oligomer vẫn chưa được định nghĩa rõ ràng. Các chuỗi không nhiều loạn dài có các đơn vị lặp lại hoàn hảo là rất hiếm, do đó có thể xem phân tử là polymer nếu chúng có 15 đơn vị lặp lại trở lên. Trong trường hợp polymer dẫn, số đơn vị lặp lại thường vào khoảng 15 đến 20 để khi thêm vào chúng một đơn vị lặp lại sẽ không làm thay đổi các đặc trưng điện tử của polymer [Wibourn & Murray, 1988 ; Dekker, 1998]. Trong một số công trình về các polymer và oligomer kết hợp, đường phụ thuộc năng lượng vào độ dài chuỗi có dạng như trên (Hình 1.17), tuân theo công thức:

$$E_n = const - \frac{const}{n_{rep}} \quad (1.1)$$

trong đó E_n là năng lượng cho đơn vị lặp lại n
 n_{rep} là số đơn vị lặp lại



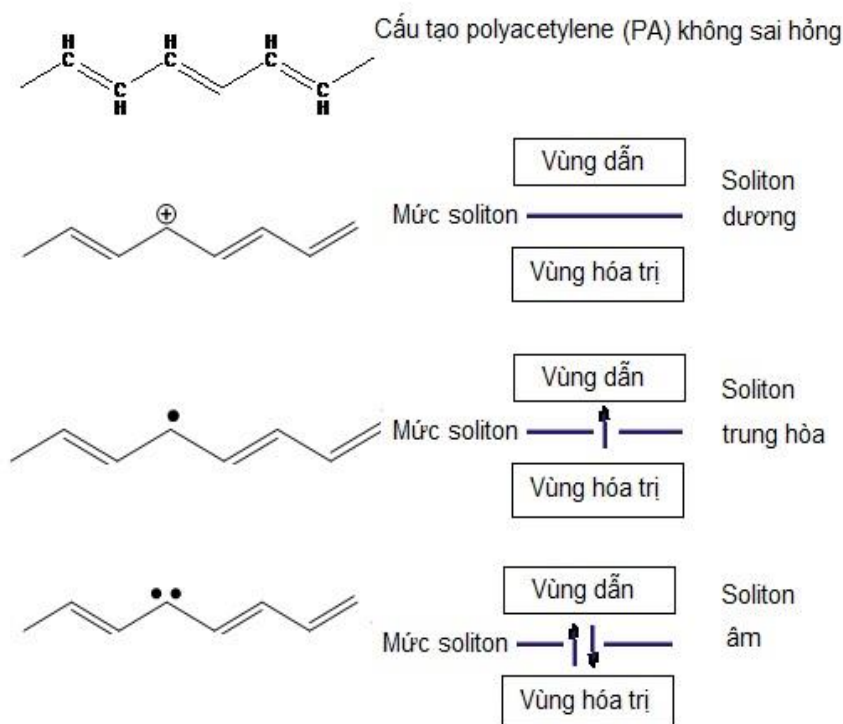
Hình 1.17. Sự phụ thuộc của năng lượng vùng cấm vào độ dài chuỗi polymer (a) và oligomer (b).

d. Các hạt tải và mức năng lượng trong bán dẫn hữu cơ

Trong vật lý bán dẫn, mô tả quá trình tải điện tích và truyền năng lượng thực hiện bởi các hạt tải cơ bản như điện tử, lỗ trống, phonon và các chuẩn hạt như soliton, polaron, exciton. Trong đó phonon và exciton chỉ tải năng lượng. Đối với polymer dẫn, để mô tả quá trình tải điện tích và năng lượng trong chuỗi polymer kết hợp, thông thường sử dụng đến các chuẩn hạt chứ không dựa trên các hạt cơ bản vì cơ chế

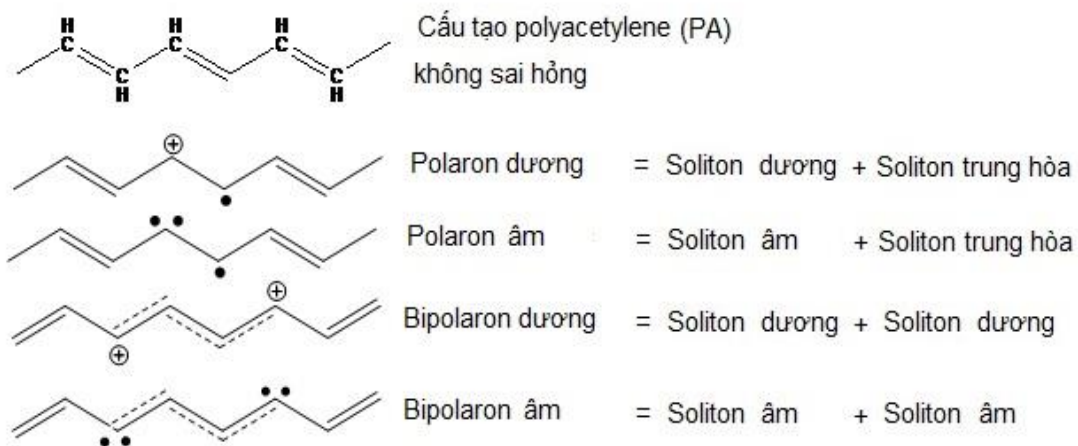
dẫn của các polymer kết hợp dựa trên cơ sở của các sai hỏng tích điện trong khung sườn polymer. Các hạt tải dương hay âm được xem như là các sản phẩm của quá trình ôxy hoá hay khử polymer tương ứng và các điện tích di chuyển bằng các bước nhảy (hopping) giữa các vị trí trên các chuỗi khác nhau.

Hình 1.18 minh họa các loại chuẩn hạt soliton khác nhau trong polymer kết hợp polyacetylene (PA) [Cornnil et al., 1997].



Hình 1.18. Các loại chuẩn hạt soliton khác nhau trong polymer kết hợp PA.

Soliton hình thành khi có một sai hỏng cấu trúc giữa 2 nối π trong chuỗi các nối π tiếp cận. Tùy thuộc vào vị trí của các điện tích âm và dương trên chuỗi kết hợp, ta có các loại soliton khác nhau với mức năng lượng nằm ở giữa vùng cấm. Khi mức năng lượng soliton không chứa điện tử, chứa một điện tử và chứa 2 điện tử với spin đối, chúng ta có tương ứng soliton dương, soliton trung hòa và soliton âm. Việc kết hợp ba loại soliton trên theo các cách thức khác nhau sẽ cho các chuẩn hạt polaron dương, polaron âm, bipolaron dương và bipolaron âm (Hình 1.19).



Hình 1.19. Các chuẩn hạt polaron khác nhau trong polymer kết hợp PA.

Trong polymer dẫn, để tiện lợi khi mô tả các hạt tải điện và năng lượng, người ta thường dùng chuẩn hạt polaron và exciton với các khái niệm đặc thù riêng được trình bày chi tiết hơn trong phần sau. Nói chung, để thuận lợi, thống nhất và tránh rắc rối trong quá trình trình mô tả các loại hạt tải điện và năng lượng trong polymer dẫn, người ta thường sử dụng các loại hạt tải điện và năng lượng đã được hiểu thấu đáo trong các bán dẫn vô cơ như một bức tranh tương đồng để mô tả quá trình truyền tải năng lượng và điện tích trong polymer dẫn nhưng các chuẩn hạt được sử dụng này sẽ có các đặc thù riêng tương ứng với mỗi chủng loại của polymer dẫn.

Polaron

Xét một lớp hữu cơ (như polymer dẫn Alq3, MEH-PPV...) có khả năng phát quang nằm giữa hai điện cực anốt và catốt.

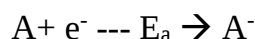
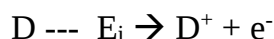
Khi áp đặt điện trường ngoài vào hai điện cực của linh kiện OLED, các hạt tải (âm và dương) được phun từ các điện cực (catốt, anốt tương ứng) vào lớp phát quang hữu cơ. Quá trình phun các hạt tải vào các chuỗi hữu cơ gây nên các sai hỏng hình học trên cấu trúc nối đôi/đơn luân phiên (độ dài kết hợp) hình thành cặp điện tử-phonon, gọi là polaron. Phonon được xem như một hạt, đặc trưng cho sự lượng tử hoá năng lượng dao động giữa các nguyên tử trong phân tử. Thuật ngữ cặp điện tử-phonon (polaron) được xem như là “chất keo” gắn kết giữa các điện tử liên kết của các nguyên tử khác nhau trong phân tử. Phụ thuộc vào loại hạt tải phun vào (điện tử hay lỗ trống), sẽ tạo nên các polaron-điện tử và polaron-lỗ trống chuyển động dọc theo polymer về các điện cực trái dấu và lớp hữu cơ phát sáng.

Nói cách khác, polaron là các hạt tải tương tác với mạng, làm chuyển động một hay nhiều ion trong một ô đơn vị, tạo nên trạng thái liên kết nhẹ trong vật rắn. Khối lượng hiệu dụng của polaron cao hơn khối lượng hiệu dụng của điện tử tự do, bởi vì lực hút được thêm vào, do vậy độ linh động của polaron là thấp hơn. Tại nhiệt độ phòng, các polaron không được tìm thấy trong các bán dẫn vô cơ và nó chỉ được xem như là các tính chất vật lý tại nhiệt độ thấp.

Trên thực tế không có các hạt tải tự do trong các polymer kết hợp. Thay vào đó là các polaron dương và âm với độ linh động thấp hơn, do đó độ linh động của các hạt tải trong polymer thấp hơn trong chất bán dẫn vô cơ (vào khoảng 4 đến 6 bậc). Riêng đối với tinh thể phân tử, các liên kết trong các tinh thể này thường phẳng nhất và không thể nén được chúng, đó là một phần lý do tại sao trong các hệ như vậy độ dẫn lại cao [Schön et al., 2000]. Các polaron được minh họa bằng các mức năng lượng riêng biệt, định vị trong vùng cấm [Fesser et al., 1983], và có thể xác định một cách định lượng nhờ đo phổ hấp thụ-cảm photon (Photon-induced absorption, PIA) [List et al., 1983].

Các polaron biểu hiện hai trạng thái năng lượng mới nằm giữa HOMO và LUMO và có độ rộng nhỏ hơn vùng cấm Eg. Polaron âm tạo nên mức năng lượng thấp hơn mức LUMO, ngược lại polaron dương có mức năng lượng cao hơn mức HOMO. Như vậy, việc lấy đi một điện tử cần năng lượng ít hơn mức năng lượng HOMO, và khi điện tử liên kết với phân tử sẽ thu được năng lượng nhiều hơn mức LUMO (Hình 1.20).

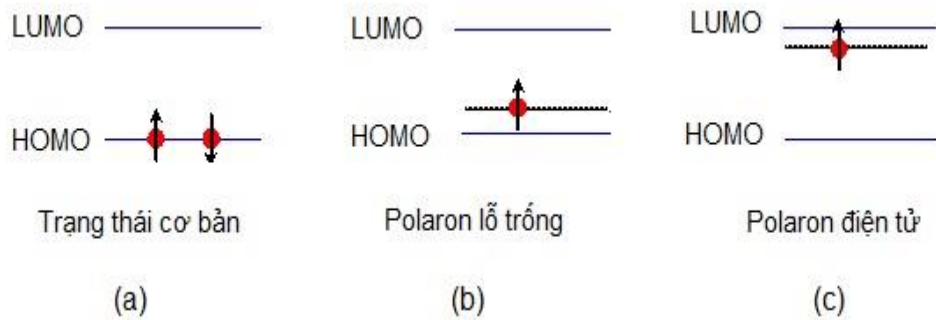
Nói cách khác, các giá trị năng lượng đòi hỏi tương ứng gọi là “thế năng ion hoá” (E_i) và “ái lực điện tử” (E_a) được biểu diễn trên phương trình sau:



E_i và E_a liên quan rất gần khái niệm “thế năng redox” điện hoá. Sự khác biệt chính là E_i và E_a được định nghĩa cho các điện tử trong chân không, trong khi đó thế năng redox được chuẩn hoá cho các điện tử trên điện cực quy chiếu.

Các lực hút giữa polaron dương và âm hình thành nên exciton-polaron. Exciton-polaron có spin và tính chất của trạng thái đơn hay bội ba. Mức năng lượng của exciton-polaron nằm dưới vùng dẫn và năng lượng phát ra như photon. Các trạng thái của exciton-polaron ảnh hưởng đến sự phát xạ ánh sáng và hiệu suất lượng tử vì

chỉ có các trạng thái đơn (singlet) của nó đóng vai trò như phát xạ photon, còn các trạng thái bội ba (triplet) khi giải phóng năng lượng thường sinh ra nhiệt năng.



Hình 1.20. Các trạng thái năng lượng khác nhau của PA: Mức cơ bản (a), Mức polaron dương (lỗ trống) (b) và Mức polaron âm (điện tử) (c).

Exciton – Cặp lỗ trống/điện tử

Theo quang học điện tử vật rắn, do lực hút Coulomb giữa các điện tử và lỗ trống trái dấu trong bán dẫn, hình thành cặp điện tử và lỗ trống (exciton) có mức năng lượng được định xứ trong vùng cấm. Cặp này trung hoà về điện và chỉ có moment lưỡng cực. Có hai loại exciton:

- **Exciton Wannier-Mott**: Exciton loại này mở rộng trên vài hằng số mạng hay đơn vị monomer lặp lại và chúng liên kết tương đối yếu do sự chắn tĩnh điện (Coulomb) của mạng và điện tử ở giữa cặp lỗ trống/điện tử (Hình 1.21). Năng lượng liên kết của exciton Wannier-Mott phụ thuộc vào hằng số điện môi của vật liệu:

$$E_n = -\frac{m^* q^4}{32(\hbar\pi\epsilon)^2} \frac{1}{n^2}$$

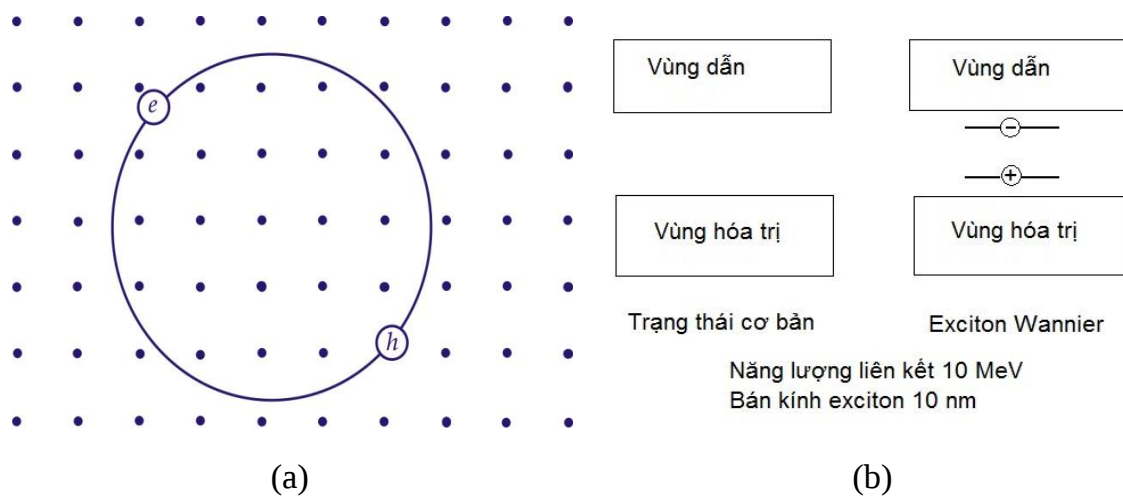
trong đó E_n là giá trị năng lượng riêng của trạng thái exciton thứ n , ϵ là hàm điện môi của bán dẫn, n là giá trị riêng của trạng thái exciton thứ n , m^* là khối lượng hiệu dụng của exciton Wannier-Mott [Wannier, 1937].

Từ công thức mô tả năng lượng trên, ta thấy các exciton có các mức gián đoạn giống như nguyên tử hydro mà các mức năng lượng có thể thay đổi đối với các loại bán dẫn có hoạt tính quang cao. Exciton tiêu biểu cho hầu hết các bán dẫn vô cơ là exciton Wannier-Mott đóng góp vào các tính chất vật lý của bán dẫn, năng lượng liên kết tiêu biểu của nó trong khoảng 5 tới 60 meV (Bảng 1.3). Giá trị này có thể so sánh với năng lượng nhiệt tại nhiệt độ phòng, $k_B T = 25$ meV. Do đó tại nhiệt độ phòng, exciton Wannier-Mott trong hầu hết các bán dẫn vô cơ bị phân ly nhiệt hay

các mức exciton được mở rộng rất mạnh vì thế sự hấp thụ kiểu exciton khác biệt với hấp thụ quang học thông thường [Frenkel, 1931].

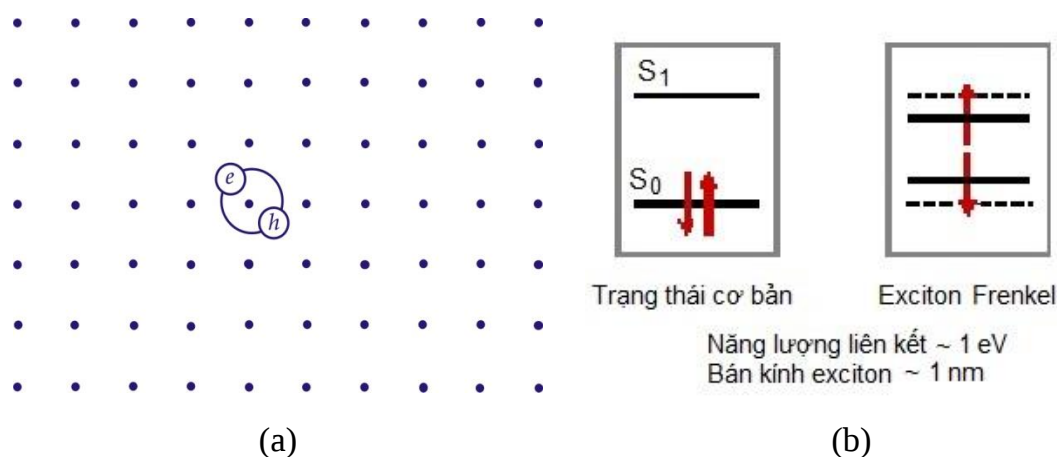
Bảng 1.3. Các năng lượng liên kết exciton đối với một số bán dẫn.

Vật liệu	GaAs	InP	CdTe	ZnTe	ZnSe	ZnS	ZnO	CdSe	CdS
Năng lượng liên kết exciton (meV)	4.9	5.1	11	13	20	29	59	15	27



Hình 1.21. Mô hình exciton Wannier-Mott trong mạng tinh thể vô cơ (a) và mức năng lượng của exciton (b).

- Exciton Frenkel: Các exciton này định xứ mạnh trong một ô đơn vị của mạng (Hình 1.22). Do đó lực hút giữa cặp lỗ trống/điện tử không bị che chắn (lực hút này cũng bị ảnh hưởng bởi sự tương tác với các điện tử lõi và các thế năng liên kết). Chính vì thế, các exciton Frenkel khó mô tả hơn, và năng lượng liên kết cao hơn. Exciton Frenkel hiếm khi quan sát được trong các bán dẫn vô cơ [Lee et al., 1994].



Hình 1.22. Exciton Frenkel

Trong trường hợp các bán dẫn hữu cơ, chúng ta mong đợi năng lượng liên kết exciton cao hơn trong các bán dẫn vô cơ. Thứ nhất, các hằng số điện môi trong các bán dẫn hữu cơ thấp hơn trong các vật liệu vô cơ, làm tăng năng lượng liên kết exciton. Thứ hai là các exciton trong một số vật liệu có thể là các exciton Frenkel. Năng lượng liên kết thực của exciton trong các vật liệu kết hợp hữu cơ trong khoảng từ 50 meV tới gần 1 eV [Costa & Conwell, 1993]. Nhiều tác giả công bố các số liệu rất khác nhau. Các giá trị tiêu biểu trong khoảng 300 đến 400 meV [Marks et al., 1994].

Exciton trong một số bán dẫn hữu cơ khó được quan sát trực tiếp, chủ yếu do sự mở rộng bờ hấp thụ không đồng nhất. Các đặc điểm hấp thụ exciton thì khó phân biệt với sự hấp thụ ở bờ vùng cấm, đó là do phổ hấp thụ thu được là chồng chập của cả hai. Mặc dù ngày nay độ dài của polymer có thể kiểm soát được hoàn toàn bằng phương pháp trùng hợp hoá học, độ dài kết hợp hiệu dụng có thể thay đổi do các kích thích và các điện tích trên chuỗi, các tạp chất và các tương tác chuỗi – chuỗi. Do các dạng hình học đặc biệt của các chuỗi kết hợp trong polymer, rất tiện lợi để chia các exciton (xảy ra trong polymer kết hợp) thành 2 nhóm khác nhau:

Các exciton chuỗi nội, các cặp điện tử-lỗ trống (hay gọi là cặp polaron-lỗ trống/polaron điện tử) trên cùng một chuỗi polymer trong cùng một yếu tố kết hợp. Đây là các exciton thường được mong đợi nhất trong các polymer [Friend et al., 1997 (Synth. Met)]. Các exciton truyền điện tích, trong đó điện tử và lỗ trống được tách biệt trên hai phân tử khác nhau, hay hai chuỗi polymer khác nhau có năng lượng vùng cấm khác nhau, nghĩa là các exciton liên chuỗi [Friend et al., 1997

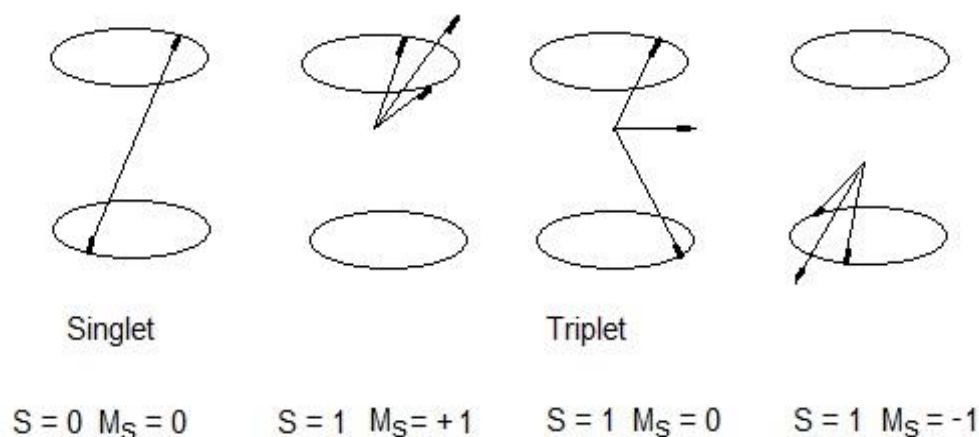
(Sol.Stat.Com.)]. Các exciton có thể phân ly theo hai cách, phân ly nhiệt và phân ly trường.

Trong các chất bán dẫn vô cơ, tại nhiệt độ phòng hầu hết các exciton bị phân ly nhiệt, ngoại trừ ZnS, ZnO hay các vật liệu tương tự. Trong các vật liệu hữu cơ, có năng lượng liên kết cao gấp 10 lần năng lượng nhiệt cần cho exciton phân ly. Tuy nhiên, exciton trong các vật liệu hữu cơ có thể được phân ly nhờ điện trường. Theo nguyên tắc, hiện tượng điện tử xuyên hầm xuất hiện khi vật liệu hữu cơ hay polymer dẫn được áp đặt một điện trường ngoài cỡ $F_{ext} > \frac{E_{exc}}{qr_{exc}}$, trong đó E_{exc} là năng lượng liên kết trong khoảng 0,3 – 0,4 eV đối với hầu hết các phân tử kết hợp, và r_{exc} là bán kính exciton vào cỡ 5 – 10 nm. Do vậy, điện trường cần thiết cho quá trình phân ly ít nhất là $0,6 \cdot 10^6$ V/cm. Giá trị điện trường này là vừa đủ, sự phân ly không đáng kể do xác suất xuyên hầm của điện tử thấp, nhưng khi biên độ điện trường tăng lên sự phân ly sẽ đóng góp quan trọng vào độ dẫn tổng.

Nói chung, mô tả exciton sẽ phức tạp hơn khi tính đến các tương tác điện tử – điện tử và điện tử – mạng. Tương tác điện tử – điện tử dẫn đến hình thành exciton singlet và triplet có năng lượng và kích thước khác nhau. Exciton triplet có spin $S = 1$ (spin của các hạt định hướng cùng chiều) và exciton singlet có spin $S = 0$.

Các exciton singlet và triplet

Quá trình tái hợp của một cặp điện tử – lỗ trống theo hai cách : tái hợp bội ba (triplet) và đơn (singlet). Sự khác biệt chính giữa hai cách tái hợp này là đối với singlet là tái hợp bức xạ, trong khi đó đối với triplet là tái hợp không bức xạ. Thống kê đơn giản về trạng thái spin cho phép đánh giá tỉ số singlet/triplet là 1/3. Mặc dù vậy có một số kết quả nghiên cứu [Marks et al., 1994] đã chứng minh rằng sự khác nhau giữa các trạng thái điện tử singlet và triplet có thể mô tả bằng các tương tác orbita. Trạng thái kích thích là cặp điện tử mà spin có thể cao và thấp, và có thể có chuyển động chính xác đồng pha hoặc không đồng pha. Nói chung, các trường hợp khác nhau xảy ra có thể minh họa trên Hình 1.23, ba trạng thái có thể là triplet với moment spin toàn phần $S = 1$, trong khi đó chỉ có duy nhất một trạng thái ứng với moment spin toàn phần $S = 0$ là singlet.



Hình 1.23. Ba trạng thái triplet với moment spin toàn phần $S = 1$, trong khi đó chỉ có duy nhất một trạng thái ứng với moment spin toàn phần $S = 0$, là singlet.

Trong các trạng thái điện tử triplet, nguyên lý Pauli bắt buộc hai điện tử tách xa nhau. Kết quả là mỗi tương quan điện tử – điện tử giảm, điều này kéo theo sự ổn định của các trạng thái triplet so với các trạng thái singlet. Năng lượng của các trạng thái triplet nhỏ hơn so với các trạng thái singlet:

$$E(S1) = E(n, p^*) + K(n, p^*) + J(n, p^*)$$

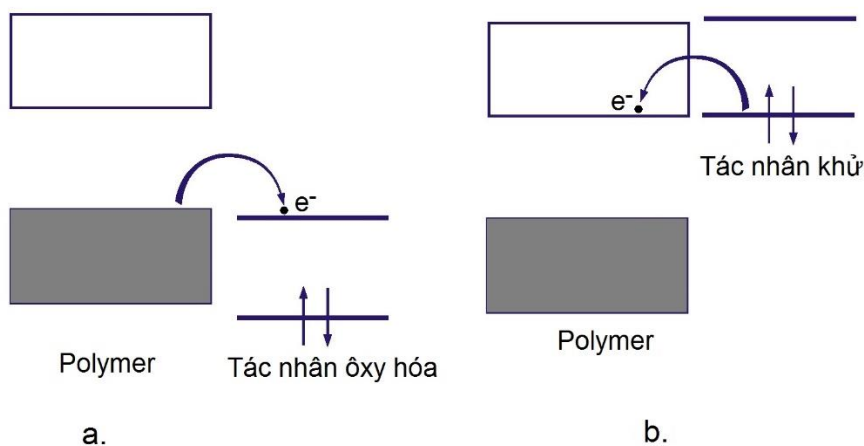
$$E(T1) = E(n, p^*) + K(n, p^*) - J(n, p^*)$$

Trong đó J là ma trận bất nhận được bằng cách tính đến lực đẩy của các điện tích do các quá trình trao đổi điện tử, và K là ma trận truyền các lực đẩy điện tử gây ra bởi sự tương tác Coulomb. Sự khác biệt về năng lượng giữa các trạng thái triplet và singlet là nhân tố quan trọng trong quá trình nghiên cứu các vật liệu điện–lân quang (electro–phosphorescent) và đặc biệt đối với sự phát quang ánh sáng xanh da trời. Các trạng thái triplet không bức xạ là do nguyên tắc lọc lựa: quá trình hồi phục đòi hỏi các trạng thái spin có thể ngược nhau nhưng không được vi phạm nguyên lý loại trừ Pauli. Các quá trình hồi phục bức xạ của triplet có giai thời gian quá lớn so với singlet, vì vậy quá trình hồi phục không bức xạ của triplet là trội hơn.

1.1.2. Tính chất điện

Hầu hết các tác giả [Murata et al., 2001; Michaelson, 1977; Pope & Swenberg, 1999] đều cho rằng cơ chế dẫn của các polymer kết hợp được dựa trên cơ sở chuyển động của các sai hỏng tích điện trong khung polymer kết hợp. Các hạt tải, hoặc dương (loại p) hay âm (loại n), được xem như là các sản phẩm của quá trình ôxy hoá hay

khử tương ứng, được thực hiện bằng quá trình phun điện tích thông qua các tiếp xúc trong linh kiện (Hình 1.24).



Hình 1.24. Các phân tử oxy hóa (I_2 , Br_2) (a) và khử (Ca, Li) (b) khi tương tác với polymer tạo ra lỗ trống và điện tử tương ứng.

Các biến dạng hình thể bề gãy tính liên tục điện tử (sự kết hợp) dẫn đến các độ dài kết hợp ngắn hơn, do đó làm tăng tính định xứ của các kích thích. Trở lại trường hợp đang xét, các hình thể của chuỗi bị ảnh hưởng bởi các điều kiện bên ngoài như các dung môi, nhiệt độ và áp suất. Sự kiểm soát các hình thể như vậy theo cấu trúc phân tử hay các điều kiện thực nghiệm chế tạo là một trong những bài toán khó khăn của lĩnh vực nghiên cứu bán dẫn hữu cơ, trong đó các hiệu ứng hình thái học đóng vai trò rất quan trọng.

Các hiệu ứng như vậy đã được quan sát bằng thực nghiệm mà trong đó người ta tìm thấy hiện tượng huỳnh quang từ các chuỗi đơn của MEH-PPV phụ thuộc mạnh vào hình thể chuỗi [Michaelson, 1977; Pope & Swenberg, 1999]. Tiến triển thời gian của các phổ, cường độ phát xạ và sự phân cực tất cả đều cung cấp bằng chứng hiển nhiên là hình thể ban đầu của chuỗi trong dung dịch được giữ nguyên dạng sau quá trình bay hơi dung môi. Các chuỗi MEH-PPV tạo được từ MEH-PPV pha trong dung môi toluene bị gấp cuộn cao và thể hiện hình ảnh của quá trình phân cực kích thích. Exciton xuyên hầm đến các vùng năng lượng thấp kết tập cao là nguyên nhân để chuỗi có tính chất đơn sắc. Chuỗi MEH-PPV tạo được từ dung dịch MEH-PPV pha trong dung môi chloroform có tính chất đa màu và không có phổ gián đoạn đột ngột hay cường độ phổ nhảy bậc cũng không quan sát thấy.

Các sai hỏng hóa học và hình học đóng vai trò rất quan trọng [Ishii et al., 1999], làm giảm mạnh phạm vi chồng chập điện tử- π . Hệ quả là, chuỗi polymer có thể được

xem như là chuỗi liên tiếp các đoạn kết hợp tương đối ngắn, có độ dài khác nhau. Trong bức tranh “phân tử”, các kích thích hay điện tích được định xứ trên các đoạn như vậy. Do sự biến đổi trong các độ dài kết hợp, các mức năng lượng được phân bố năng lượng theo cách làm tăng hiệu ứng định xứ. Kết quả của quá trình định xứ này là các điện tích di chuyển bằng các bước nhảy giữa các vị trí trên các chuỗi khác nhau. Điện tích được truyền trong các hệ thống như vậy là kết quả của bước nhảy giữa các chuỗi được nghiên cứu chi tiết trong thập kỷ trước.

Nói về độ linh động, hầu hết các tài liệu đều thống nhất với nhau về cơ chế dẫn điện theo kiểu nhảy cóc như đã trình bày trong phần trên. Tuy nhiên, việc mô tả chính xác quá trình dẫn chưa thực hiện được và biểu thức độ linh động của bán dẫn hữu cơ được rút ra từ thực nghiệm vẫn chưa được giải thích rõ ràng [Blom et al, 2000]. Thông thường, độ linh động của bán dẫn hữu cơ được xác định từ phương pháp đo thời gian bay (Time-of-flight TOF): một xung ánh sáng hẹp tạo ra một lớp hạt tải gần một điện cực. Dưới tác dụng của điện trường, các hạt tải chuyển động ngang qua lớp bán dẫn hữu cơ về phía điện cực còn lại. Thời gian vận chuyển (τ) ngang qua mẫu liên quan đến độ linh động của hạt tải theo công thức:

$$\mu = \frac{L}{\tau_t} \quad (1.2)$$

Biểu thức về độ linh động của bán dẫn hữu cơ thu được từ thực nghiệm có dạng như sau:

$$\mu(E) = \mu_0 \exp \left[-\frac{\Delta}{kT} + B \left(\frac{1}{kT} - \frac{1}{kT_0} \right) \sqrt{E} \right] \quad (1.3)$$

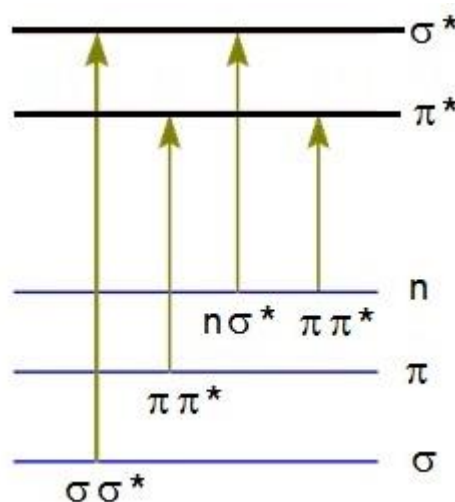
Với E là điện trường, năng lượng kích hoạt Δ , T_0 và B là các thông số phụ thuộc vào polymer. Biểu thức trên cho thấy:

- Ở điện trường thấp, độ linh động có một năng lượng kích hoạt Δ . Năng lượng này vào khoảng 0,4 – 0,6 eV không phụ thuộc vào thành phần hóa học và cách tổng hợp.
- Ở điện trường cao, độ linh động phụ thuộc vào điện trường theo quy luật $\exp(\beta\sqrt{E})$ với $\beta = B \left(\frac{1}{kT} - \frac{1}{kT_0} \right)$.
- Khi nhiệt độ cao hơn nhiệt độ T_0 nào đó, hệ số β sẽ nhỏ hơn 0.

Quy luật phụ thuộc của độ linh động vào điện trường và nhiệt độ này được quan sát thấy lần đầu tiên trên mẫu PVK vào đầu thập niên 1970 và sau đó là cho các vật liệu phân tử vô định hình khác. Đối với các polymer dẫn thuộc họ PPV, $\Delta=0.48$ eV, $\mu_0 = 3.5 \times 10^{-3} \text{m}^2/\text{Vs}$, $B=2.9 \times 10^{-5} \text{eV}(\text{V/m})^{-1/2}$ và $T_0=600^\circ\text{K}$.

1.1.3. Tính chất quang

Như đã biết, trong các hợp chất hữu cơ các điện tử thông thường nằm ở các orbita phân tử liên kết có năng lượng thấp (mức HOMO). Khi bị kích thích bởi bức xạ, điện trường, vv... chúng có thể nhảy lên các orbita phân tử phản liên kết có năng lượng cao hơn (mức LUMO). Đối với phân tử hữu cơ có các liên kết σ , liên kết π và các điện tử ở các mức không liên kết n (có chứa các điện tử), khi bị kích thích sẽ chuyển lên các mức phản liên kết σ^* , phản liên kết π^* có năng lượng cao hơn [Schroeder, 2001]. Quá trình chuyển mức của các điện tử có thể xảy ra theo bốn cách $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ và $n \rightarrow \pi^*$ như minh họa trên Hình 1.25.



Hình 1.25. Các quá trình chuyển mức có thể xảy ra trong các hợp chất hữu cơ.

Dịch chuyển $\sigma \rightarrow \sigma^*$ và $n \rightarrow \sigma^*$ chỉ xảy ra khi các điện tử hấp thụ photon trong vùng ánh sáng tử ngoại, những dịch chuyển này chỉ xảy ra đối với các hợp chất hydrocarbon no chứa các liên kết đơn. Còn các dịch chuyển $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ xảy ra khi điện tử hấp thụ photon trong vùng ánh sáng khả kiến, với bước sóng trong khoảng 200 – 700 nm [Schroeder, 2001]. Đối với bán dẫn hữu cơ, hiện tượng hấp thụ thường xảy ra trong vùng khả kiến do các liên kết cơ bản là các liên kết π và có các nhóm mang màu (khi pha tạp màu). Vì lý do đó khi xét đến quá trình hấp thụ của polymer

dẫn, người ta thường chọn mức LUMO tương ứng với mức năng lượng orbita phân tử phản liên kết π^* và mức HOMO tương ứng với mức năng lượng orbita phân tử liên kết π .

Mặt khác, thông qua quá trình tương tác nội chuỗi và liên chuỗi, các trạng thái kích thích ban đầu sẽ biến đổi thành các trạng thái khác có thể phát quang hay không phát quang. Sự hình thành và biến đổi của các trạng thái kích thích thường được nghiên cứu bằng phổ hấp thụ cảm ứng photon (Photo-Induced Absorption, PIA). Hình 1.26a trình bày nguyên lý đo phổ PIA. Mẫu sẽ được chiếu sáng bằng hai nguồn: một nguồn đo và một nguồn bơm. Ban đầu, độ truyền qua của mẫu đối với tia đo sẽ được ghi lại, tiếp theo, nguồn sáng bơm được bật lên, tia bơm sẽ gây ra các trạng thái kích thích trong mẫu. Xung ánh sáng của tia đo đến mẫu trễ hơn tia bơm theo những khoảng thời gian khác nhau. Tín hiệu truyền qua có vi sai:

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{T_{on} - T_{off}}{T_{off}} \quad (1.4)$$

trong đó $T_{off} = T_0 e^{-\alpha d}$ và $T_{on} = T_0 e^{-(\alpha + \Delta\alpha)d}$

Với T_{on} và T_{off} là độ truyền qua khi có và không có tia bơm, T_0 là hằng số.

Được ghi nhận theo thời gian trễ này. Nếu bỏ qua sự thay đổi độ phản xạ mẫu do hiện tượng cảm photon, ta có:

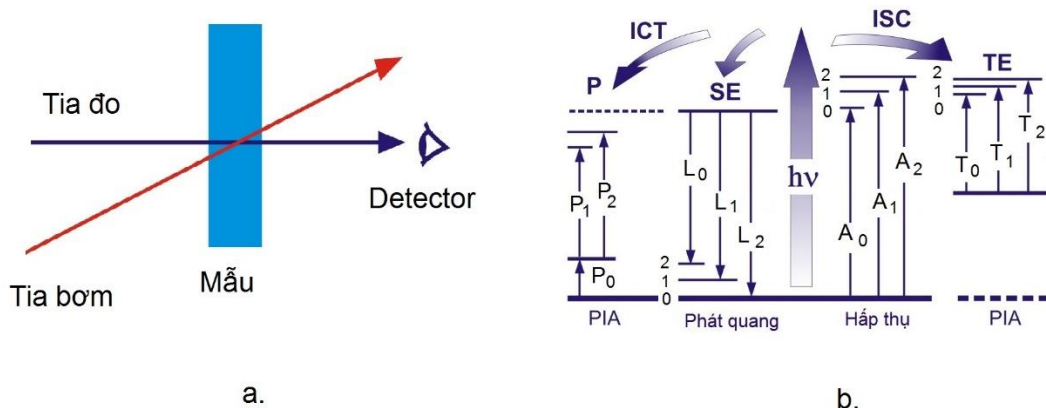
$$\frac{\Delta T}{T} = e^{-\Delta\alpha d} - 1$$

Trong đó $\Delta\alpha$ là sự thay đổi độ hấp thụ do hiện tượng cảm photon và d là độ dày mẫu.

Mặt khác, ta có:

$$\Delta\alpha(t, \lambda) = \Delta N(t) \sigma(\lambda)$$

$\Delta N(t)$ là mật độ hạt tải ở trạng thái kích thích, $\sigma(\lambda)$ là tiết diện hấp thụ của trạng thái kích thích. Do đó, về nguyên tắc, phổ hấp thụ cảm photon đo trực tiếp sự phụ thuộc thời gian của mật độ hạt tải bị kích thích cũng như sự phụ thuộc vào năng lượng kích thích (bước sóng λ) của tiết diện hấp thụ.



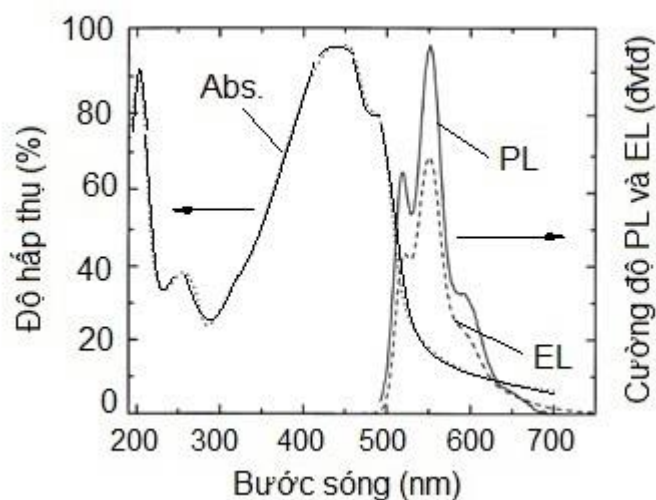
Hình 1.26. Nguyên lý quang phổ hấp thụ cảm quang (PIA) (a) và Các quá trình chuyển dời trạng thái khi điện tử hấp thụ năng lượng kích thích được thể hiện qua phổ PIA (b).

Các nguồn sáng được sử dụng để đo phổ PIA thường là các nguồn laser xung femto giây hay pico giây. Thông thường, mẫu được làm lạnh bằng nitơ lỏng khi đo. Hình 1.26b minh họa các quá trình hấp thụ và truyền điện tích xảy ra trong quá trình đo phổ PIA. Khi nhận năng lượng kích thích, điện tử chuyển đến các mức năng lượng kích thích khác nhau. Điện tử chuyển thành trạng thái singlet exciton. Từ trạng thái singlet exciton điện tử có thể chuyển thành các trạng thái triplet exciton thông qua quá trình xuyên hệ nội (“internal system crossing”) và trạng thái polaron thông qua sự truyền điện tích giữa các mạch polymer. Theo những nghiên cứu trước đây, chỉ có trạng thái singlet exciton mới có khả năng phát quang, trong khi triplet exciton và polaron hầu như không có khả năng phát quang hoặc hiệu suất phát quang là quá thấp.

1.1.4. Tính chất quang phát quang và điện phát quang

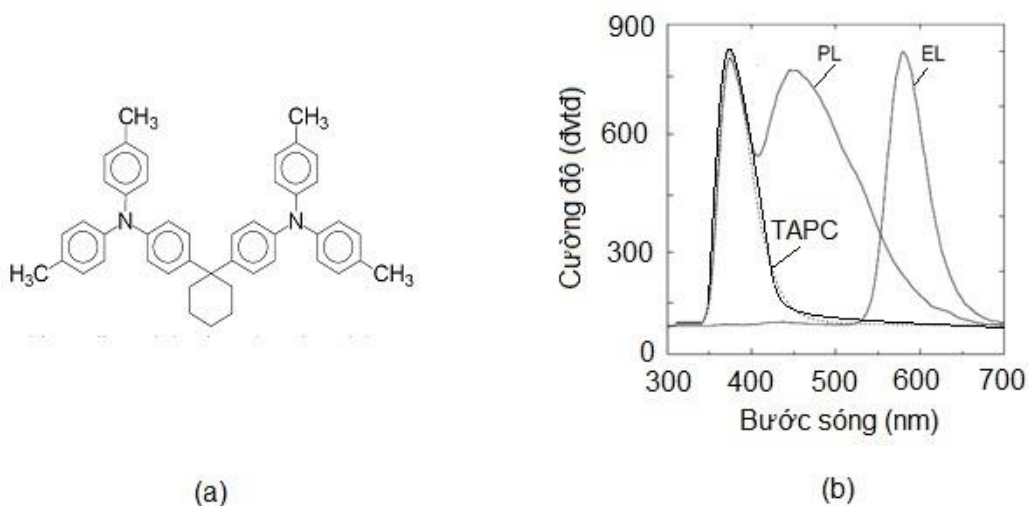
Hiện nay cơ chế phát quang của các chất bán dẫn hữu cơ chưa được rõ như đối với bán dẫn vô cơ. Sự liên hệ giữa phổ hấp thụ, các trạng thái kích thích (Hình 1.26) và phổ phát quang của các bán dẫn hữu cơ thường không trùng hợp nhau, làm cho việc xây dựng lý thuyết liên hệ chung cho các hiện tượng trên là rất khó khăn. Một cách gần đúng, người ta sử dụng lý thuyết phát quang trong bán dẫn vô cơ để giải thích hiện tượng phát quang của bán dẫn hữu cơ hay polymer dẫn.

Trong đa số các bán dẫn hữu cơ, đỉnh phổ quang phát quang thường dịch đi một đoạn so với phổ hấp thụ. Sự dịch phổ này thường được giải thích bằng độ dịch Stokes do dao động của các phân tử [Ma et al., 2002]. Hình 1.27 là phổ hấp thụ, điện phát quang và quang phát quang của PPV.



Hình 1.27. Phổ hấp thụ (Abs), quang phát quang (PL) và điện phát quang (EL) của PPV.

Từ Hình 1.27 có thể nhận thấy phổ quang phát quang bị dịch hẳn một đoạn về phía bước sóng dài so với phổ hấp thụ. Mặt khác, ta cũng nhận thấy phổ điện phát quang và quang phát quang của PPV gần như trùng nhau về hình dạng. Ngược lại, phổ quang phát quang và điện phát quang của một số polymer dẫn lại không trùng nhau [Pope & Swenberg, 1999].



Hình 1.28. Cấu trúc phân tử của TAPC (a) và phổ quang phát quang và điện phát quang của màng mỏng TAPC (b), đường “TAPC” là phổ phát quang của dung dịch TAPC trong dichlorometane.

Hình 1.28 thể hiện phổ điện phát quang và quang phát quang của mẫu TAPC (1,1-bis[4-(di-p-tolylamino)]cyclohexane). Một hiện tượng đáng chú ý khác là phổ quang

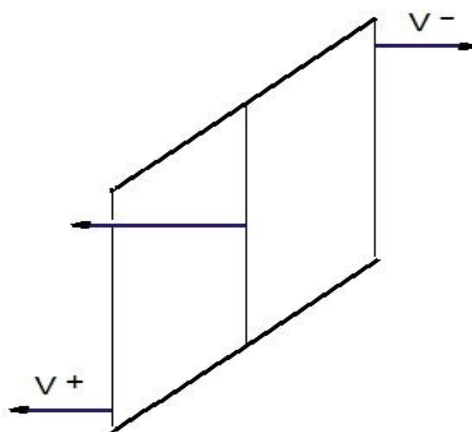
phát quang của dung dịch polymer và màng mỏng polymer có những đặc điểm khác nhau (Hình 1.28b). Nhiều kết quả thực nghiệm khác cho thấy sự khác biệt rất rõ ràng giữa phổ quang phát quang của dung dịch polymer và màng polymer. Phương pháp tạo màng và dung môi có ảnh hưởng quan trọng đến trật tự của màng tạo thành, do đó cũng có ảnh hưởng lớn đến động lực học của các trạng thái kích thích trong polymer dẫn.

1.2. Linh kiện điốt phát quang hữu cơ (OLED)

1.2.1. Cấu tạo – nguyên lí hoạt động của OLED

a. OLED đơn lớp polymer

Linh kiện OLED chứa đơn lớp polymer là loại linh kiện đơn giản nhất (Hình 1.29), nó có cấu tạo bao gồm một lớp vật liệu hữu cơ nằm kẹp giữa hai điện cực. Chức năng của anốt là cung cấp các lỗ trống – điện tích dương. Màng mỏng dẫn điện trong suốt thường được sử dụng làm anốt là $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO). Điện cực catốt cung cấp điện tử cho lớp hữu cơ. Các hạt tải (điện tử và lỗ trống) được phun vào lớp phát quang hữu cơ, trong đó chúng sẽ được hình thành dưới dạng các exciton.



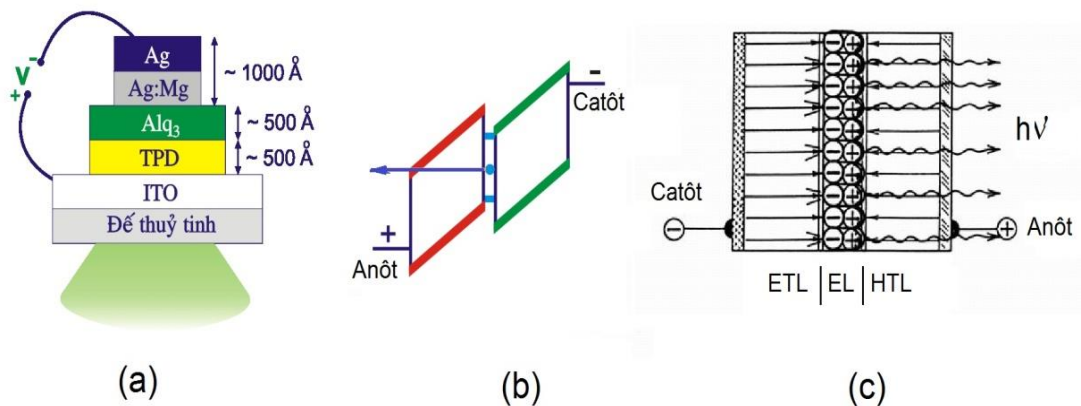
Hình 1.29. Sơ đồ cấu tạo của OLED đơn lớp polymer.

Do các chuỗi polymer sắp xếp hỗn độn trong vật liệu hữu cơ, nên rất khó để dẫn các hạt tải đến vùng phát quang – nơi hình thành exciton. Một vấn đề khó khăn khác liên quan đến linh kiện đơn lớp là các hạt tải có khuynh hướng tích tụ trên một trong các điện cực và tạo nên các vùng điện tích không gian, ngăn cản quá trình phun điện tử và lỗ trống. Hơn nữa nếu exciton được hình thành gần điện cực kim loại, quá trình dập tắt sẽ phá hủy các exciton [Tang & Van Slike, 1987]. Giả sử các mức năng lượng của catốt và anốt được chỉnh chỉnh xác với các mức phân tử của lớp hữu cơ thì sự

hoán chuyển của các điện tử và lỗ trống cũng không cân bằng. Hạt tải có độ linh động cao hơn có thể truyền qua toàn bộ cấu trúc điôt mà không gặp hạt tải trái dấu để tái hợp. Kết quả là chúng tái hợp ở trong điện cực đối, dẫn đến không phát quang. Vì thế người ta phải chế tạo OLED đa lớp với các lớp phun và truyền hạt tải riêng biệt.

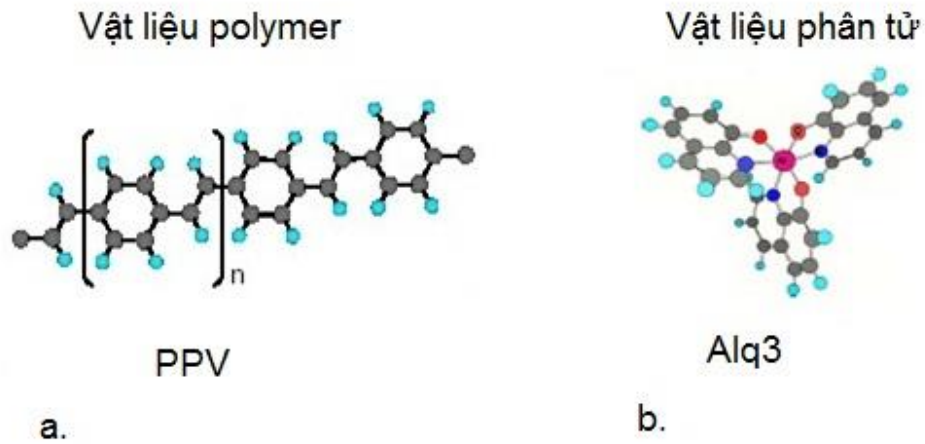
b. OLED đa lớp polymer

Cấu trúc OLED đa lớp cơ bản bao gồm 5 lớp là (i) anốt trong suốt – cung cấp điện tích dương, (ii) lớp phun trống (HIL - hole injection layer) /truyền lỗ trống (HTL - hole transport layer), (iii) lớp phát quang (EL - emission layer), (iv) lớp truyền/phun điện tử (ETL - electron transport layer) và (v) catôt – cung cấp điện tích âm [Buroughes, 1990]. Quá trình phát quang trong OLED dựa trên cơ sở phun điện tích dương và điện tích âm từ các điện cực vào tổ hợp các lớp hữu cơ (Hình 1.30). Kết quả là chúng tự kết hợp với nhau hình thành các exciton rồi tan rã exciton là quá trình phát quang.



Hình 1.30. Sơ đồ cấu tạo (a), cấu trúc vùng năng lượng (b) và sự vận chuyển điện tích (c) của OLED đa lớp.

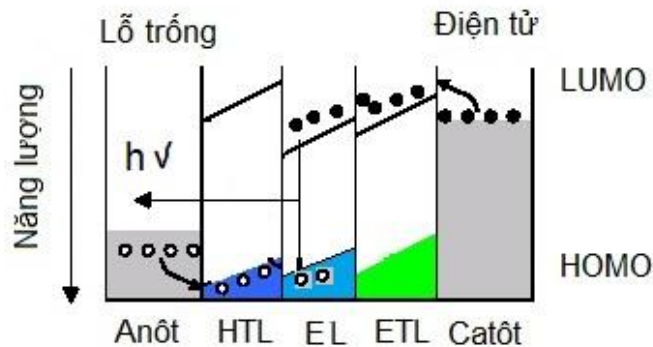
Các điện tử được phun từ vật liệu có công thoát thấp, trong khi đó các lỗ trống được phun từ vật liệu có công thoát cao. Bước sóng ánh sáng phát ra (màu phát quang) phụ thuộc vào bản chất polymer hay các phân tử nhỏ được lựa chọn (Hình 1.31). Các lớp bán dẫn hữu cơ được sử dụng trong OLED thường là hai loại: vật liệu phân tử (hay còn gọi là phân tử nhỏ) hay polymer kết hợp đóng các vai trò khác nhau trong quá trình phun, truyền tải điện tích và phát quang sẽ được trình bày chi tiết hơn trong phần sau.



Hình 1.31. Cấu tạo phân tử polymer dẫn và phân tử thấp.

1.2.2. Các lớp trong OLED

Sự tương quan về mặt năng lượng và vai trò của các lớp vật liệu trong OLED được trình bày trong Hình 1.32.



Hình 1.32. Sơ đồ đồ năng lượng và nguyên lí hoạt động của OLED đa lớp.

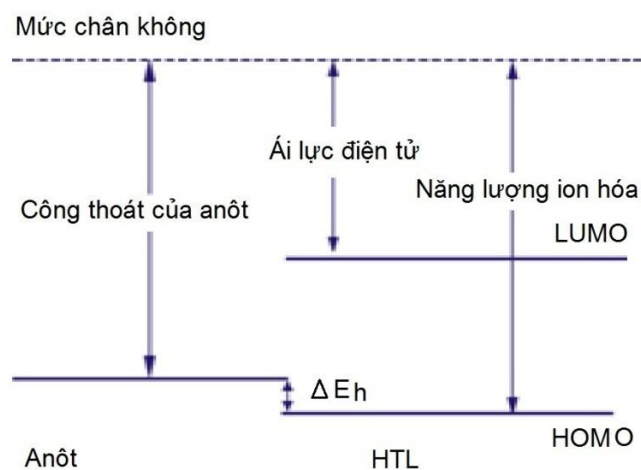
Lỗ trống từ vùng hóa trị của anôt trong suốt được phun qua lớp HTL vào lớp EML. Tương tự, điện tử từ catôt kim loại phun qua vào vùng dẫn của EIL rồi vào EML, chúng tái hợp nhau để phát quang. Các lớp vật liệu anôt, HTL, EIL và catôt được lựa chọn sao cho sự tương quan về cấu trúc vùng năng lượng của chúng là tối ưu cho sự chuyển vận hạt tải vào vùng phát quang và giam giữ điện tích trong vùng này, ở đây là lớp EML. Trong các cấu trúc OLED đa lớp, người ta sử dụng thêm lớp truyền lỗ trống (HTL) ở giữa HIL và EML và lớp truyền điện tử (ETL) ở giữa EML và EIL để thỏa mãn mục đích trên.

a. Anôt trong suốt

Ôxit dẫn điện trong suốt (Transparent Conducting Oxide – TCO) có công thoát cao thường được dùng làm anôt cho OLED. Với anôt trong suốt như ITO (công thoát $\sim 4,8\text{eV}$) thì ánh sáng phát ra từ lớp EML có thể thoát được ra khỏi linh kiện. Anôt thích hợp là phải tạo ra được các lỗ trống (điện tích dương) mà khi có điện trường phân cực đặt lên anôt thì lỗ trống được phun vào các lớp hữu cơ. Các polaron–lỗ trống tương đối dễ dàng sinh ra và điều này thường dẫn tới sự mất cân bằng điện tích giữa hai loại hạt tải [Nguyen et al., 2003]. Để tạo ra OLED thay vì ánh sáng đi qua anôt thành linh kiện cho ánh sáng đi qua catôt, người ta thường sử dụng anôt có công thoát cao có thể không trong suốt thay thế cho ITO. Khi đó catôt trong suốt ITO hay AZO được dùng để thay thế cho catôt kim loại [Elschner et al., 2000] .

b. Lớp truyền lỗ trống (HTL)

Tại tiếp xúc với anôt, lớp truyền lỗ trống (HTL) kiểm soát và tăng cường quá trình phun lỗ trống từ anôt. Lớp HTL này phải có polaron–lỗ trống với độ linh động của cao, điều đó có nghĩa là mức LUMO và thế năng ion hóa E_i phải thấp, mức HOMO phải cao và xấp xỉ với công thoát của anôt [Elschner et al., 2000; Ben-Khalifa et al., 2003]. Điều này sẽ làm giảm rào thế ΔE_h giữa anôt và lớp hữu cơ tiếp giáp, do đó lỗ trống có thể dễ dàng phun vào lớp hữu cơ này (Hình 1.33).



Hình 1.33. Sơ đồ năng lượng so sánh với mức chân không của anôt và lớp truyền lỗ trống (HTL).

Đối với vật liệu phân tử nhỏ dùng làm lớp HTL thường là phthalocyanine đồng (CuPc) hay perylenetetracarboxylic-dianitride (PTCDA), v.v... Đối với vật liệu polymer kết hợp thường là polyethylenedioxy thiophene (PEDOT), polyethylene

dioxythiophene pha trộn polystyrene sulfonate (PEDOT-PSS) hay polyaniline (PANI), v.v...

Đối với vật liệu phân tử thấp, loại vật liệu có gốc amine nhân thơm là thích hợp nhất so với các vật liệu phân tử thấp khác. Loại vật liệu hữu cơ loại p thường được sử dụng làm HTL là diphenyl diamines (TPD) và (NPB) vì chúng có độ ổn định cao trong môi trường nhiệt độ hay polyvinyle carbozole (PVK). Đối với polymer kết hợp, vật liệu thường sử dụng làm HTL là poly paraphenylene vinylene (PPV). Dung dịch polymer này dễ dàng được chế tạo không cần bất cứ quá trình xử lý nhiệt nào, do đó nó là một vật liệu rất được ưa chuộng. Ngoài ra, cũng có một số lớp HTL đồng thời có thể dùng làm lớp phát quang khi chúng có thể hình thành các exciton, thí dụ PVK phát quang vùng cực tím.

c. Lớp phát quang

Lớp phát quang (EML) là một trong các lớp hữu cơ hay polymer dẫn cho phép truyền điện tích và có khả năng giam giữ hay khoá lỗ trống. Khi sử dụng vật liệu thích hợp làm lớp khoá lỗ trống người ta có thể chế tạo linh kiện OLED phát ánh sáng xanh hiệu suất cao [Brutting et al., 2001]. Nếu sử dụng lớp truyền điện tử đồng thời làm lớp phát quang thì vị trí của vùng tái hợp điện tử – lỗ trống đóng vai trò quan trọng. Vùng tái hợp phát quang quá gần catốt sẽ gây ra hiện tượng “đập tắt” các exciton dẫn đến giảm cường độ ánh sáng phát ra [Crone et al., 1999]. Khi cố gắng “khóa” các polaron–lỗ trống, hiện tượng “đập tắt” vẫn có thể xảy ra vì các điện tích có khả năng kết tập tại lớp khóa lỗ trống. Lớp EML sẽ còn được đề cập kĩ hơn ở các phần sau.

d. Lớp truyền điện tử

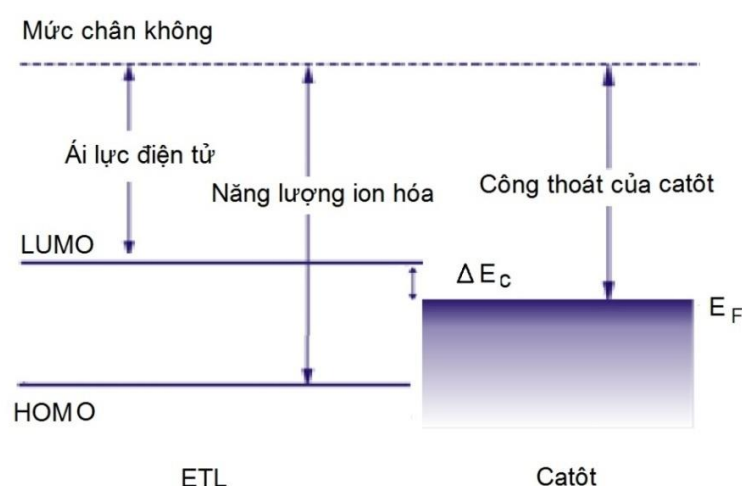
Lớp truyền điện tử (ETL) là chất bán dẫn hữu cơ loại n, dễ dàng truyền tải các polaron–điện tử. Vật liệu dùng làm ETL một cách hiệu quả phải có mức LUMO thấp và thế năng ion hoá cao. Lớp ETL cần phải tương thích với lớp HTL để có được quá trình truyền hạt tải với sự cân bằng điện tích truyền vào lớp EML. Để hoàn thiện quá trình truyền tải điện tử, hầu hết các phân tử gốc cần được pha tạp với các phân tử có tính chất huỳnh quang. Quá trình pha tạp này dẫn đến tăng độ linh động của các hạt tải, xác suất tái hợp cao hơn và ánh sáng phát ra có màu và độ sáng hoàn thiện hơn.

Nếu sử dụng các tạp lân quang như Iridium (Ir) và Platin (Pt) sẽ cho hiệu suất lượng tử tốt hơn so với tạp huỳnh quang. Phức hữu cơ kim loại Alq₃ (Hình 1.31b) là vật liệu phân tử nhỏ có tính đối xứng phân tử cao, được sử dụng làm lớp ETL sẽ làm tăng hiệu suất lượng tử. Hơn nữa, quá trình chế tạo các lớp màng mỏng Alq₃ cũng

khá dễ dàng. Chúng có độ ổn định khá tốt ở những nhiệt độ khác nhau và có thể tạo được trên nhiều loại đế khác nhau. Do độ linh động của polaron–điện tử của Alq₃ cao hơn độ linh động của polaron–lỗ trống nên chúng thường được xem như là một vật liệu hữu cơ loại n được sử dụng làm lớp ETL trong tổ hợp OLED đa lớp [Gu et al., 1999]. Thông thường, các vật liệu làm ETL cũng có thể làm lớp EML, ví dụ Alq₃ đóng cả hai vai trò truyền điện tử và phát quang ở bước sóng 550nm. Đối với polymer kết hợp, đôi khi người ta cũng sử dụng các dẫn xuất của PPV làm lớp ETL. Lớp phun điện tử hữu cơ được dùng để thúc đẩy điện tử chuyển động từ catôt vào lớp ETL. Lớp này đòi hỏi phải độ linh động điện tử cao, có mức HOMO cao và LUMO thấp. Người ta có thể hoàn thiện độ dẫn của lớp bằng cách pha tạp vào các phân tử gốc các kim loại có công thoát thấp hay các kim loại hoạt tính cao [Murata et al., 2001]. Truyền điện tích tốt sẽ làm giảm điện áp cấp cho linh kiện và tạo nên hiệu suất phát quang cao hơn. Cũng vì thế mà nhiệt sinh ra trên tiếp xúc của linh kiện bởi hiệu ứng Joule-Lenz cũng giảm đáng kể, do đó tuổi thọ của OLED được cải thiện.

e. Catôt

Catôt là màng mỏng kim loại có công thoát (Φ_c) thấp, các vật liệu thường được sử dụng làm catôt là canxi (Ca) và magnê (Mg) hay hợp kim CaMg. Nhôm (Al) cũng có thể sử dụng làm catôt và ngoài ra còn làm lớp phủ lên các catôt để chống ôxi hóa. Đối với OLED phát sáng qua anôt, một catôt hiệu quả phải sinh ra một lượng lớn điện tử, đồng thời có vai trò như gương phản xạ cao ánh sáng phát ra từ lớp EML. Việc lựa chọn các vật liệu làm catôt phải thỏa mãn điều kiện rào thế (ΔE_c) giữa catôt và các lớp hữu cơ tiếp giáp là nhỏ nhất (Hình 1.34).



Hình 1.34. Sơ đồ năng lượng so sánh với mức chân không của lớp ETL và catôt kim loại.

Đôi khi cũng có thể sử dụng cùng một vật liệu cho cả catôt và anôt, thí dụ như thay thế catôt kim loại bằng ITO hay AZO làm cho linh kiện có nhiều khả năng ứng

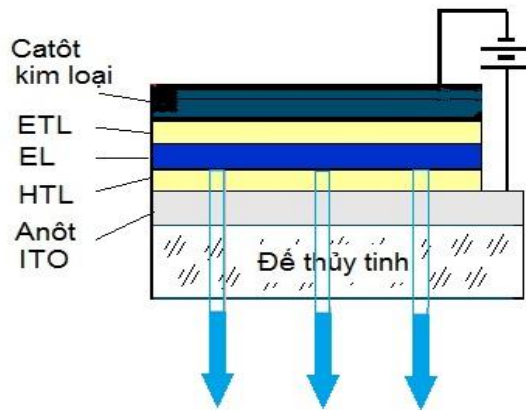
dụng hơn. Việc lựa chọn vật liệu catốt cần phải kỹ lưỡng nhằm có được mật độ điện tử cao. Lớp hữu cơ tiếp giáp phải có ái lực điện tử (χ) có độ lớn bằng độ sai khác giữa công thoát của lớp hữu cơ và công thoát của kim loại [Jabbour et al., 2000]. Vì thế tìm kiếm vật liệu làm catốt hiệu quả cao vẫn là vấn đề mang tính thời sự và cần thiết.

Bên cạnh các vật liệu kể trên đối với OLED còn có thể đưa vào các lớp đệm khác như các lớp “khóa” điện tử và “khóa” lỗ trống, chúng bao gồm mức LUMO tương đối cao và mức HOMO rất cao, cho phép giam cầm các lỗ trống ở biên tiếp xúc (interface) giữa chúng với các lớp HTL, ETL và EML. Các lớp này tạo ra sự cân bằng tốc độ truyền hạt tải trái dấu, nhờ đó xác suất tái hợp tăng lên, dẫn đến hiệu suất phát quang tăng.

1.2.3. Hiệu suất phát quang của OLED

a. Các quá trình mất mát năng lượng và hiệu suất OLED

Sơ đồ cấu tạo OLED đa lớp được trình bày trên Hình 1.35. Quá trình phát quang trong OLED bắt đầu từ phun điện tích dương và điện tích âm từ các điện cực vào các lớp hữu cơ (Hình 1.32). Kết quả cuối cùng là chúng kết hợp với nhau thành các exciton, rồi tan đã sinh ra phát quang. Bước sóng của ánh sáng phát ra phụ thuộc vào việc chọn polymer hay các phân tử nhỏ (tạp chất của lớp phát quang). Các điện tử được phun từ vật liệu có công thoát thấp, trong khi đó các lỗ trống được phun từ vật liệu có công thoát cao. Do có sự chênh lệch giữa các mức HOMO và LUMO của các lớp khác nhau sử dụng trong OLED và các mức Fermi của các điện cực tạo nên rào thế ngăn cản quá trình chuyển động của các điện tích âm và dương làm ảnh hưởng đến quá trình cân bằng điện tích trong linh kiện, dẫn đến giảm hiệu suất của linh kiện OLED (xem Hình 1.32 và 1.35).



Hình 1.35. Sơ đồ cấu tạo của OLED gồm 5 lớp. Sự chênh lệch giữa các mức năng lượng của các lớp anốt, catốt, HTL, ETL và EML sử dụng trong OLED được mô tả trên Hình 1.32 .

Muốn cho OLED có hiệu suất phát quang cao cần loại bỏ các nguyên nhân dẫn đến mất mát hạt tải và năng lượng. Hiệu suất phát quang của OLED càng cao khi số cặp hạt tải (điện tử – lỗ trống) tái hợp trong lớp phát quang càng nhiều. Xác suất tái hợp của các cặp hạt tải thấp là do sự mất cân bằng trong quá trình phun điện tử và lỗ trống vào trong lớp phát quang. Các exciton được hình thành ở hai dạng là singlet và triplet. Singlet liên quan đến tái hợp bức xạ, trong khi đó triplet thường gắn với quá trình tái hợp không bức xạ. Cho nên hình thành triplet làm giảm hiệu suất phát quang. Như vậy, tỉ lệ số exciton singlet/triplet đóng vai trò rất quan trọng trong việc nâng cao hiệu suất phát quang của OLED.

Không phải tất cả các exciton singlet đều tái hợp phát quang. Quá trình mất mát này được giải thích theo hiệu suất quang phát quang thuần của vật liệu hữu cơ cũng như cơ chế dập tắt exciton. Cuối cùng là một lượng lớn photon sinh ra không thể thoát ra khỏi linh kiện OLED. Quá trình chồng chập các màng có tính chất quang khác nhau tạo ra các kiểu dẫn sáng trong linh kiện. Hiệu suất điện phát quang (η_{EL}) được định nghĩa là tỉ số giữa số photon phát ra có thể phát hiện trên số cặp điện tử–lỗ trống được phun vào tổ hợp cấu trúc hữu cơ. η_{EL} xác định bởi biểu thức sau [Vohlgenannt et al., 2001]:

$$\eta_{EL} = \frac{\text{Số photon phát ra có thể phát hiện}}{\text{Số cặp điện tử-lỗ trống được phun vào}} = \frac{\text{Số exciton}}{\text{Số cặp điện tử-lỗ trống được phun vào}} \times \frac{\text{số singlet exciton}}{\text{số exciton}} \times \frac{\text{số photon phát ra}}{\text{số singlet exciton}} \times \frac{\text{số photon phát ra có thể phát hiện}}{\text{số photon phát ra}}$$

Suy ra:
$$\eta_{EL} = \gamma \times r_{st} \times q \times \eta_{coupling} \quad (1.5)$$

Trong đó: γ là thừa số cân bằng điện tích (trùng với số điện tử – lỗ trống được phun vào tạo ra exciton), r_{st} – tỉ số singlet/triplet (số exciton singlet trên số exciton triplet), q – số photon phát ra trên một singlet exciton (thông thường bằng 1) và $\eta_{coupling}$ – tỉ số truyền ánh sáng thoát ra khỏi linh kiện (số photon có thể thoát ra khỏi linh kiện trên số photon được phát ra bên trong linh kiện).

b. Các biện pháp nâng cao hiệu suất phát quang

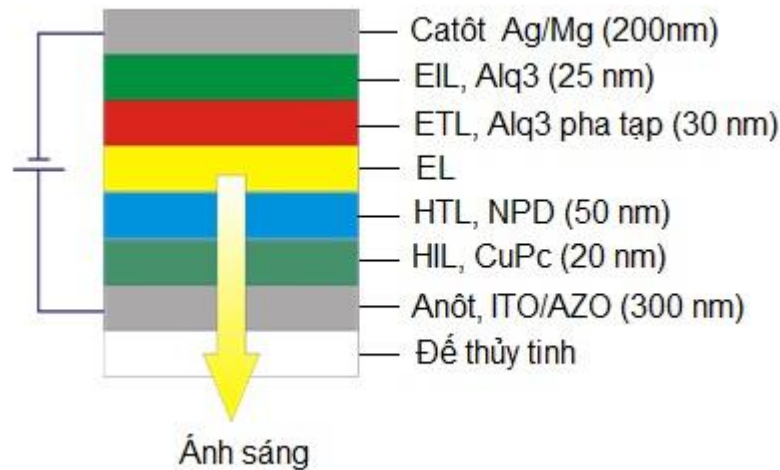
Theo biểu thức hiệu suất phát quang của OLED nêu trên, có những phương pháp sau làm tăng hiệu suất OLED:

- Tăng thừa số cân bằng điện tích γ bằng cách chế tạo OLED đa lớp.
- Biến tính vật liệu EML để tăng hiệu suất hình thành exciton trong vật liệu.
- Giảm exciton triplet, tăng exciton singlet.
- Pha tạp chất thích hợp trong lớp phát quang

Các lỗ trống và điện tử trong mức HOMO và mức LUMO được phun từ anôt và catôt tương ứng. Khi đi vào các lớp hữu cơ, các điện tích chuyển động dưới tác dụng của điện trường, đi xuyên qua linh kiện hay kết hợp, hình thành exciton trung hòa và cuối cùng phát ra photon với năng lượng (bước sóng) phụ thuộc vào sự khác biệt năng lượng giữa mức HOMO và LUMO. Như vậy, hiệu suất lượng tử lớn nhất có thể nhận được khi đồng thời anôt và catôt tạo nên tiếp xúc Ômic với vật liệu hữu cơ (nghĩa là không có rào ngăn cản việc phun điện tích từ điện cực vào vật liệu hữu cơ) và độ linh động của cả hai loại hạt tải là bằng nhau. Bỏ qua các hiện tượng vật lý khác, các điều kiện này là tối ưu hóa quá trình cân bằng điện tích và cho phép nhận được một hiệu suất cực đại.

Tuy nhiên trong thực tế, rào thế tại giao diện giữa lớp hữu cơ/điện cực luôn luôn tồn tại và độ linh động của hai loại hạt tải là như nhau trong bán dẫn hữu cơ hiếm khi đạt được. Vì vậy, độ linh động khác nhau của cả hai loại hạt tải sẽ ảnh hưởng mạnh

đến quá trình cân bằng điện tích và hiệu suất tái hợp. Để làm tăng hiệu suất phát quang bằng cách cân bằng hai loại điện tích phun vào lớp phát quang, các OLED đa lớp đã và đang được nghiên cứu chế tạo. Cấu trúc một OLED đa lớp được mô tả trong Hình 1.36.



Hình 1.36. Các lớp polymer đóng các vai trò khác nhau trong tổ hợp OLED đa lớp.

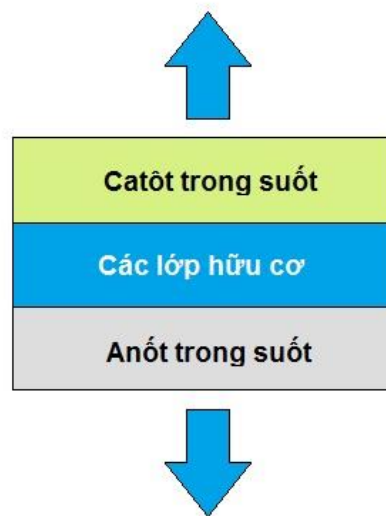
Với mục đích làm giảm tối thiểu rào thế, công thoát của các điện cực phải được chọn gần nhất (có thể) với các mức năng lượng của lớp hữu cơ sử dụng (HOMO và LUMO). Ngoài ra, một trong hai điện cực phải trong suốt để ánh sáng có thể xuyên qua. ITO thường được sử dụng như là điện cực trong suốt, ngoài ra ZnO:Al với giá thành hạ, công thoát và độ truyền qua tương đối cao thường được sử dụng để thay thế ITO làm anốt cho OLED. Các anốt trong suốt này cho phép lỗ trống phun vào tổ hợp hữu cơ nhờ công thoát của chúng cao (4,8eV). Ngược lại, quá trình phun điện tử cần loại kim loại có công thoát thấp như Ca (2,9 eV), Ba (2,8 eV), Mg (3,7 eV). Để tăng quá trình phun từ anốt, một lớp HTL được đưa vào để kiểm soát và làm tăng quá trình phun lỗ trống vào lớp HTL. Lớp HTL hiệu quả là một vật liệu hữu cơ loại p có độ linh động của lỗ trống cao, dễ dàng truyền tải lỗ trống đến vùng phát. Lớp EML sẽ là nơi hình thành các exciton và phát quang. Sự cân bằng điện tích rất khó đạt được vì thế việc giam giữ các hạt tải tại các lớp khóa được sử dụng để thực hiện quá trình tái hợp cực đại. Lớp ETL là vật liệu hữu cơ pha tạp loại n truyền tải điện tử đến EML. Lớp này sẽ làm tăng sự linh động của các hạt tải và cũng có chức năng khóa lỗ trống. Tương tự như HTL, lớp ETL cũng được sử dụng làm lớp phát quang. Lớp EIL được sử dụng để giúp các điện tử vượt qua rào thế giữa cathode và ETL. Do

sự truyền tải của điện tử tốt hơn, linh kiện đa lớp chỉ cần một điện áp thấp nên linh kiện OLED đa lớp sẽ có hiệu suất năng lượng cao hơn.

1.2.4. Các kiểu linh kiện OLED

a. OLED trong suốt

OLED trong suốt (Transparent OLED – TOLED) có cả hai điện cực đều là vật liệu dẫn điện trong suốt (Hình 1.37). Ánh sáng phát ra từ lớp EML thoát ra cả hai mặt của linh kiện. OLED trong suốt có nhiều ứng dụng trong màn hiển thị trong suốt và OLED trắng [Dobbertin, 2003].

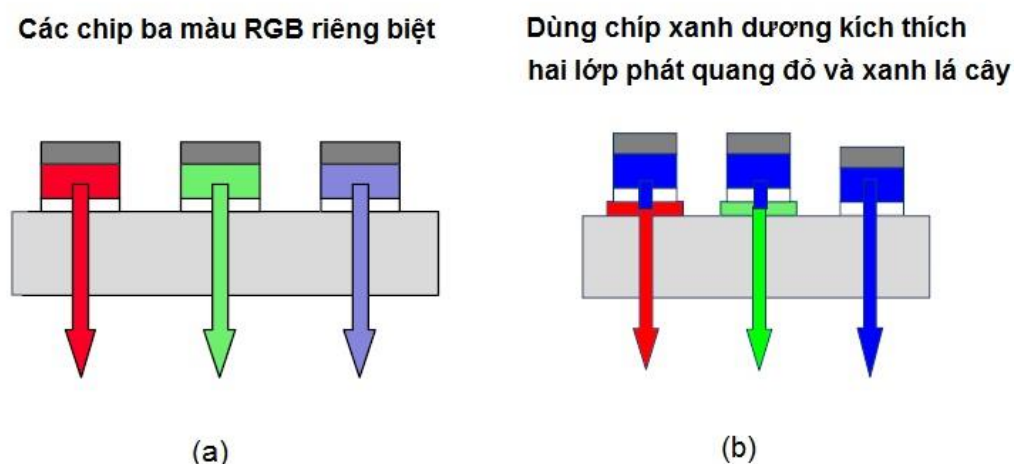


Hình 1.37. Cấu trúc TOLED.

b. OLED trắng

Một trong những vấn đề cơ bản của chiếu sáng bằng OLED là ánh sáng phát ra từ các lớp hữu cơ phải là ánh sáng trắng. OLED trắng (White OLED – WOLED). Trong kỹ thuật màu đỏ-xanh lá cây-xanh dương (RGB), ánh sáng trắng có thể tạo ra bằng cách chồng chập 3 màu là đỏ (Red), màu xanh lá cây (Green) và màu xanh dương (Blue) có cường độ bằng nhau. Trên nguyên lý như vậy, có thể chế tạo WOLED bằng cách tạo ra các ảnh điểm (chip OLED) phát ba màu cơ bản trên bên trong lớp EML. Ba màu này trộn thành ánh sáng trắng [Gu et al., 1999].

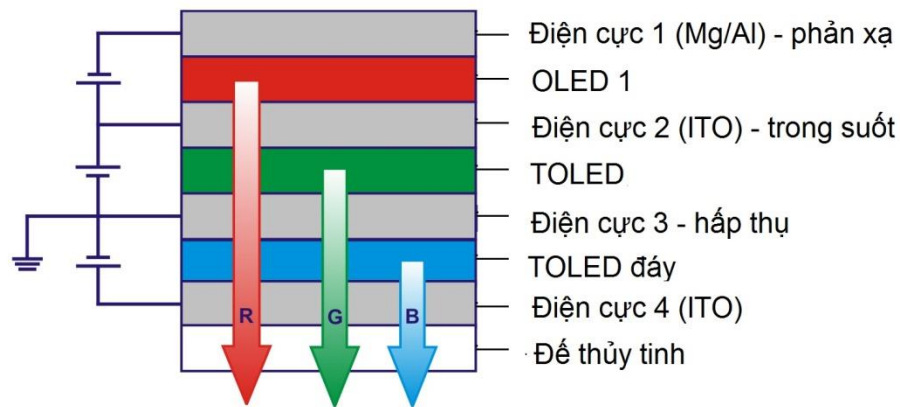
Một cách đơn giản là có thể chế tạo ba OLED riêng biệt phát ba màu đỏ, xanh lá cây và xanh. Đặt ba linh kiện này sát nhau và thu nhỏ kích thước của chúng (Hình 1.38a). Kích thước rất nhỏ của các OLED sẽ làm mắt người có cảm giác chúng chồng lên nhau, gây nên cảm giác OLED phát ra ánh sáng trắng. Với phương pháp này, kích thước các ảnh điểm hiển thị sẽ bị giới hạn, dẫn đến độ phân giải không cao.



Hình 1.38. Cấu trúc OLED phát ánh sáng trắng: Các chip OLED riêng biệt xếp sát nhau (a) và chip xanh dương kích thích lớp EML đỏ và xanh lá cây (b).

Một cách khác để chế tạo OLED trắng được trình bày trên Hình 1.38b. Ba OLED xanh dương trên cùng phát ánh sáng xanh, qua lớp polymer dẫn G và R ở dưới sẽ kích thích các lớp này phát quang theo cơ chế quang phát quang. Ánh sáng phát ra sẽ có màu trắng do chồng chập của cả ba màu. Trong trường hợp này có thể sử dụng một chip OLED xanh dương cho toàn bộ màn hình, các lớp phát quang đỏ và xanh lá cây được phủ chồng lên chip xanh dương qua mặt nạ tạo ra vùng thoát ánh sáng xanh dương của chip kích thích.

OLED trắng có thể được chế tạo dựa vào các chất lân quang (phosphors). Trong kỹ thuật này, một OLED xanh dương hay tử ngoại được bao quanh bởi các chất lân quang. Ta sử dụng OLED xanh dương làm nguồn kích thích cho chất lân quang xung quanh. Nhờ có phổ phát xạ rộng của mình, các chất lân quang sẽ phát ra ánh sáng trắng. Hình 1.39 minh họa một OLED xếp chồng (stack OLED) phát ánh sáng trắng. Trong cấu trúc này, OLED trên cùng là OLED phát xạ đảo phát ánh sáng đỏ. OLED giữa là OLED phát ánh sáng xanh lá cây và OLED dưới cùng phát màu xanh dương. Như vậy, anốt của OLED trên sẽ là catốt của OLED dưới. Cấu trúc OLED xếp chồng trên cho sự chồng chập tốt nhất và kích thước ảnh điểm nhỏ nhất. Tuy nhiên, việc lựa chọn vật liệu làm điện cực cho các OLED khá khó khăn.

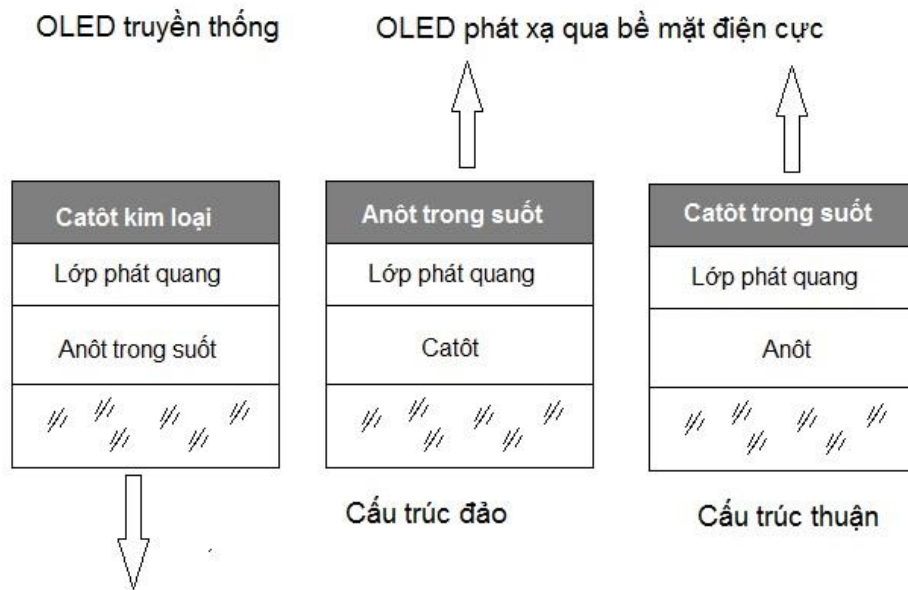


Hình 1.39. Cấu trúc WOLED xếp chồng từ các TOLED.

Hiện nay, bằng cách cách pha tạp các tâm phát quang khác nhau vào lớp phát quang, người ta đã có thể tạo ra OLED phát ánh sáng trắng từ một lớp phát quang duy nhất.

c. OLED phát xạ đảo

Các cấu trúc OLED phát xạ thông qua bề mặt (Hình 1.40) có cấu trúc: đế nền/cathode (anôte)/tổ hợp cấu trúc hữu cơ/ anôte (cathode) trong suốt. Lớp anôte hoặc cathode trong suốt nằm trên cùng cho phép ánh sáng từ lớp phát quang truyền qua ra ngoài mà không cần đi qua đế [Vaufrey et al., 2003]. Có thể sử dụng một phiến kim loại thích hợp có bề mặt nhẵn bóng vừa làm điện cực dưới cùng, vừa làm đế cho OLED. Trong trường hợp đó, phần ánh sáng từ EML phát đến đế sẽ phản xạ trên điện cực này và truyền ra ngoài qua điện cực trong suốt trên cùng. Một OLED như vậy gọi là OLED phát xạ đảo. Hiệu suất phát quang của OLED này tăng lên nhờ sự phản xạ ánh sáng tại đế nền.

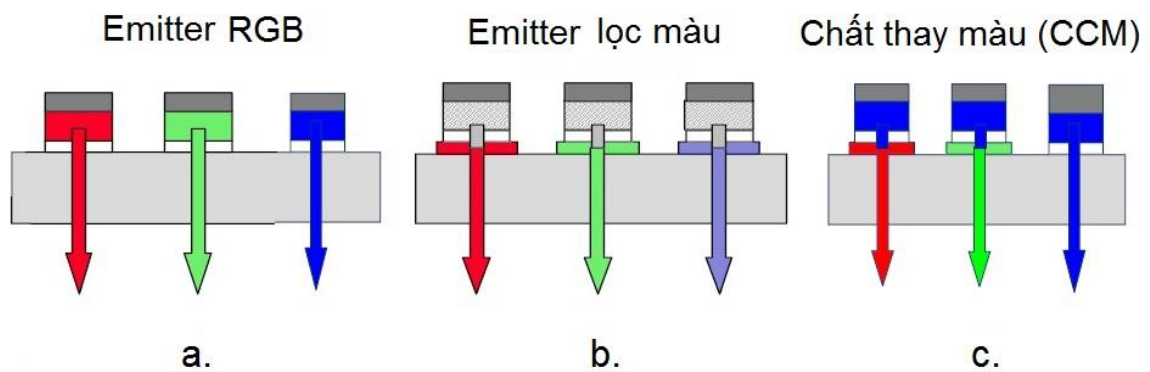


Hình 1.40. Cấu trúc OLED truyền thống và OLED phát xạ thông qua bề mặt.

d. Hiện thị màu OLED

Màn hiển thị bằng OLED được cấu tạo từ các ảnh điểm (pixel) phát ra dải màu liên tục. Cấu trúc các ảnh điểm có dạng như các OLED trên Hình 1.41.

RGB (Đỏ-Lá cây-Xanh xẫm)



Hình 1.41. Cấu trúc các loại ảnh điểm hiển thị màu.

Bằng cách điều chỉnh cường độ phát xạ của từng chip OLED đỏ, xanh lá cây và xanh dương có thể nhận được màu tổng hợp tùy ý. Cấu trúc ảnh điểm như hình 1.41a có ưu điểm là tiết kiệm năng lượng và giá thành rẻ. Tuy nhiên, ba ảnh điểm với ba loại vật liệu phát quang khác nhau nằm trên cùng một catôt nên rất khó đạt hiệu suất tối đa cho mỗi ảnh điểm. Ngược lại, cấu trúc như hình 1.41b sử dụng các OLED trắng làm emitter rồi cho ánh sáng trắng đi qua các bộ lọc màu nên các emitter này có thời gian làm việc như nhau. Nhược điểm của kiểu ảnh điểm này là không hiệu quả

về mặt năng lượng, cần một OLED trắng thật tốt để làm emitter và bắt buộc phải tạo màng TCO lên lớp lọc màu. Cấu trúc như Hình 1.41c cũng phải tạo màng TCO lên những lớp polymer bán dẫn phát quang R và G và cần một OLED xanh dương ổn định làm emitter. Ưu điểm của loại ảnh điểm này là có hiệu suất khá cao và có thời gian làm việc của các ảnh điểm là khá đồng đều.



Các công trình nghiên cứu tính chất điện và quang của polymer dẫn hay bán dẫn hữu cơ cho thấy mô hình lý thuyết về polymer dẫn hiện nay còn mang tính bán thực nghiệm, đó là do nguồn gốc hạt tải rất phức tạp (điện tử của liên kết π , biến dạng mạng, hiện tượng ôxi hóa khử, v.v...), cơ chế dẫn và hình thành các vùng năng lượng phụ thuộc rất lớn vào độ biến dạng của polymer. Tuy nhiên, bằng các kết quả thực nghiệm, cho đến nay các nhà khoa học đều đưa ra một số điểm thống nhất sau:

- Về vùng năng lượng: Sự chồng chập orbita của điện tử trong liên kết π tạo thành hai vùng LUMO và HOMO tương ứng với hai mức E_c và E_v của bán dẫn vô cơ.
- Hạt tải chủ yếu là các điện tử của liên kết π và một số quá trình ôxi hóa khử trong mạng. Cơ chế dẫn chủ yếu trong polymer dẫn là cơ chế nhảy cóc (hopping) sinh ra nhờ dao động mạng (phonon).
- Cơ chế phun hạt tải trong linh kiện điện phát quang hữu cơ vẫn chưa thống nhất, nhưng nói chung để thuận lợi trong mô tả các nhà khoa học vẫn dùng cấu trúc vùng của các lớp và độ chênh lệch giữa các vùng giống như trong các bán dẫn vô cơ để giải thích các kết quả nhận được.
- Cơ chế tái hợp exciton dựa trên tái hợp Frenkel do năng lượng liên kết exciton trong đa số polymer dẫn là khá lớn.

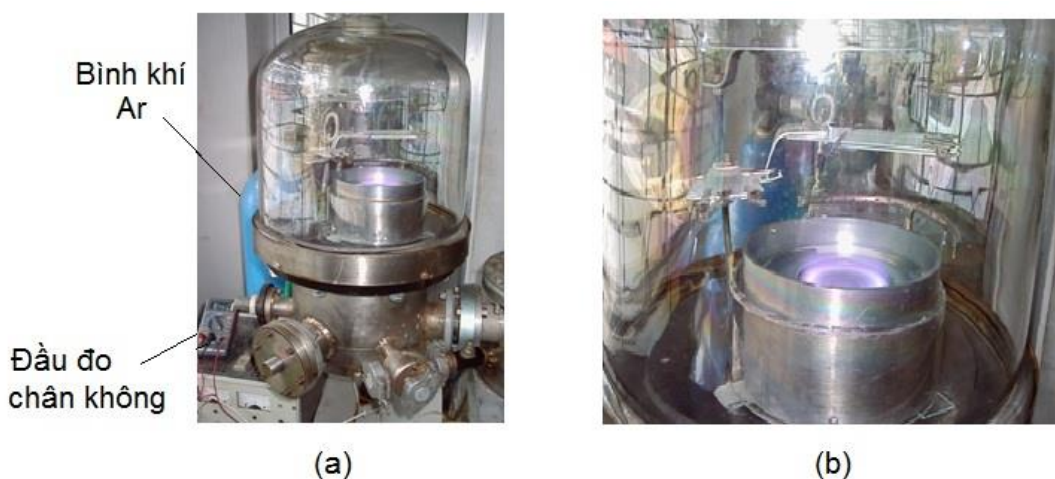
CHƯƠNG 2. CÁC KỸ THUẬT SỬ DỤNG TRONG CÔNG NGHỆ CHẾ TẠO VÀ ĐẶC TRƯNG TÍNH CHẤT VẬT LIỆU VÀ LINH KIỆN OLED

Như đã trình bày trong Chương 1, OLED là loại linh kiện điện phát quang đa lớp bao gồm cả vô cơ và hữu cơ, mỗi lớp đóng vai trò đặc trưng riêng. Để có thể chế tạo các lớp này cần sử dụng nhiều hệ trang thiết bị chuyên dụng, như hệ phún xạ cao tần dùng để chế tạo anốt trong suốt In_2O_3 pha tạp Sn (ITO) hay ZnO pha tạp Al (AZO); hệ bốc bay màng mỏng kim loại dùng để bốc bay catốt kim loại (Mg, Ca, Al, ...); máy quay phủ li tâm để chế tạo các màng polymer dẫn; hệ bốc bay vật liệu phân tử nhỏ; hệ ủ nhiệt trong chân không tích hợp buồng sạch cách ly (glove box) để đóng vỏ linh kiện. Các mẫu sau khi chế tạo cần được phân tích, khảo sát các tính chất của chúng bằng các phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), hiển vi lực nguyên tử (AFM), hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM), phổ quang phát quang và điện phát quang. Dưới đây là các phương pháp công nghệ và kỹ thuật phân tích được sử dụng.

2.1. Các phương pháp công nghệ

2.1.1. Phún xạ cao tần magnetron

Các thông số cơ bản của một hệ phún xạ cao tần là: Bơm sơ cấp (hay bơm cơ học) có $P_{\text{giới hạn}} \sim 5 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$, vận tốc hút $S \sim 25 \text{ l/s}$; Bơm tuốc-bô hay khuếch tán có $P_{\text{giới hạn}} < 10^{-5} \text{ Pa}$, $P_{\text{đổi}} \sim 10^{-1} \text{ Pa}$, vận tốc hút $S = 1200 \text{ l/s}$. Áp suất trong buồng chân không được xác định thông qua áp kế cặp nhiệt điện có giới hạn đo là 10^{-3} Pa .



Hình 2.1. Hệ phún xạ Magnetron (a) và buồng phún xạ với bia hình tròn.

Hệ chân không (Hình 2.1a) bao gồm một buồng thủy tinh pyrex thể tích ~ 10 lít nối kết với các bơm khuếch tán và bơm sơ cấp thông qua van liên hợp bao gồm van chính (nối buồng với bơm khuếch tán), hai van sơ cấp (nối bơm sơ cấp với buồng và với bơm khuếch tán), van xả buồng và van kim dùng để tiêm khí Argon từ bình chứa khí khi hệ đã đạt chân không cao. Bơm khuếch tán có bể lạnh nitrogen lỏng cho phép tạo được chân không cho hệ vào cỡ 1.3×10^{-3} Pa. Trong buồng chân không cao, có bộ giá bia phún xạ magnetron hình tròn. Các bia như ITO hay AZO cùng kích thước với giá bia đặt trên catôt được làm lạnh bằng nước. Catôt bằng đồng đồ dạng trụ đường kính 11 cm bên trong bộ nam châm vĩnh cửu gồm hai cực nam và bắc tác dụng là magnetron (Hình 2.1b). Nguồn cao thế một chiều (DC) công suất ~ 1500 W, có thể điều chỉnh điện thế từ thấp đến cao (0 đến 1200 V) - cung cấp hiệu thế cần thiết cho bộ magnetron. Hệ phóng điện lạnh có tác dụng xử lý sạch bề mặt bao gồm hai cực được cấp thế từ nguồn cao thế DC điều chỉnh từ 0 đến 1000 V. Giá đỡ mẫu có hai vị trí đặt song song hoặc vuông góc với nguồn magnetron. Nguyên lý phún xạ và kỹ thuật lắng đọng màng mỏng bằng phún xạ magnetron có thêm tham khảo trong [Nguyễn Năng Định, 2005]

2.1.2 Hệ bốc bay vật liệu phân tử nhỏ

Quá trình lắng đọng các phân tử nhỏ bằng cách hóa hơi trong chân không được thực hiện theo nguyên lý thoát phân tử [Nguyễn Năng Định, 2005]. Hệ thiết bị này được xây dựng trên cơ sở hệ bốc bay chân không (Hình 2.2a) bao gồm buồng chân không thể tích 30 lít bằng thủy tinh pyrex, nguồn hóa hơi phân tử, bơm sơ cấp và bơm tuốc-bô. Buồng hóa hơi có chân không cao với áp suất $\sim 1.10^{-5}$ Pa).

Các phân tử thấp như Alq3, được hóa hơi với tốc độ rất thấp, có thể khống chế chính xác đến 0,05 nm/s nhờ nguồn hóa hơi Knudsen. Knudsen (Hình 2.2b) có cấu tạo tinh vi, đáp ứng các điều kiện sau:

1. Trong bình chứa pha lỏng và hơi ở trạng thái cân bằng.
2. Quãng đường tự do trong bình lớn hơn rất nhiều bán kính lỗ hồng.
3. Bề mặt lỗ hồng là mặt phẳng.
4. Đường kính lỗ hồng phải rất nhỏ so với khoảng cách từ bình đến đế (nơi các phân tử lắng đọng thành màng).
5. Bề dày mặt trên của bình phải nhỏ hơn rất nhiều đường kính lỗ hồng (tức là bề dày của thành lỗ hồng coi như vô cùng nhỏ).



a.



b.

Hình 2.2. Hệ hóa hơi phân tử trên cơ sở thiết bị chân không (a) và nguồn Knudsen (b).

Điều kiện thứ nhất là để đảm bảo các phân tử hơi trong bình có phân bố tốc độ Maxwell-Boltzmann với nhiệt độ đặc trưng bằng nhiệt độ của pha ngưng tụ và tạo ra trạng thái cân bằng áp suất trong bình. Điều kiện thứ hai đảm bảo dòng các phân tử thoát ra khỏi bình tuân theo chế độ Knudsen. Điều kiện thứ ba tạo ra nguồn bốc bay có cấu hình phẳng, không phải hình trụ hay hình cầu. Điều kiện thứ tư đảm bảo việc các phân tử va chạm nhau trên mặt của đế là đi từ một nguồn duy nhất. Cuối cùng, điều kiện thứ năm cho thấy sẽ không có hiện tượng phản xạ của các phân tử từ thành của lỗ hổng. Với nguồn Knudsen có thể nhận được các chùm phân tử bốc bay thẳng từ nguồn hóa hơi đến đế mà không va chạm nhau trên quãng đường bay. Nguồn hóa hơi này cũng đảm bảo sự bốc bay tự do, trong điều kiện gần lí tưởng và do đó tốc độ bốc bay có thể đạt giá trị mong muốn.

Hệ hóa hơi trên cho phép lắng đọng đồng thời 2 - 4 phân tử thấp hay vật liệu hữu cơ. Để tránh nhiễm bẩn, mỗi vật liệu hữu cơ được đặt trong một chén riêng. Cảm biến thạch anh được sử dụng để xác định và khống chế tốc độ lắng đọng và độ dày của màng. Trong thực tế, bay hơi vật liệu hữu cơ cần một bộ nâng nhiệt chậm tương

ứng cho mỗi loại vật liệu. Tốc độ lắng đọng được duy trì trong khoảng 0,1 – 0,2 nm/s. Giống như các vật liệu khác được lắng đọng bằng phương pháp bay hơi, vận tốc quá nhỏ gây ra tạp chất trong màng và ngược lại vận tốc quá lớn tạo ra các sai hỏng trong cấu trúc. Tốc độ tối ưu thích hợp đối với mỗi loại vật liệu được xác định thông qua quá trình thực nghiệm.

Để hóa hơi và lắng đọng các vật liệu pha tạp trong bán dẫn hữu cơ, cần trộn các tạp chất với vật liệu nền theo tỉ lệ phần trăm về khối lượng hoặc có thể bay hơi đồng thời hai vật liệu với tốc độ khác nhau, nhờ khống chế chính xác công suất đốt hai nguồn Knudsen. Thí dụ PVK và Alq3 được bốc bay ở nhiệt độ 573⁰K và 735⁰K tương ứng. Khoảng cách từ nguồn Knudsen đến đế từ 20 đến 35 mm.

2.1.3. Hệ bốc bay màng mỏng kim loại

Tương tự như quá trình bay hơi phân tử, quá trình lắng đọng các điện cực kim loại Ag hay hợp kim Ag-Mg bằng cách bay hơi trong chân không, được thực hiện trong một hệ chân không phù hợp với việc chế tạo nhiều điện cực trên cùng một mẫu. Hệ bao gồm buồng thủy tinh chịu nhiệt, hút chân không cao với thể tích 10 lít, bơm sơ cấp và bơm tuốc-bô hay khuếch tán. Hệ này có thể đạt được áp suất dưới 1.10^{-3} Pa, như minh họa trên Hình 2.3.



Hình 2.3. Hệ bốc bay chân không tạo điện cực kim loại

Các thông số cơ bản của hệ bốc bay để tạo catôt kim loại cho OLED là:

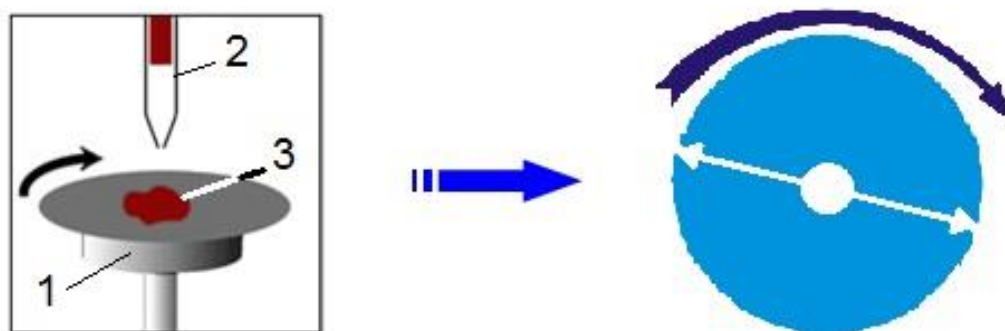
Bơm khuếch tán: $P_{\text{giới hạn}}: 10^{-5}$ Pa, $P_{\text{đổi}}: 1.0$ Pa, vận tốc hút $S = 400$ l/s

Bơm sơ cấp: $P_{\text{giới hạn}}: 5.10^{-2}$ Pa, $P_{\text{đổi}}: 1$ At, vận tốc hút $S = 4$ l/s

Cấu tạo của hệ cho phép tạo các điện cực có kích thước nhỏ (vào cỡ 1mm) và đồng thời nhiều điện cực trên một đế (mỗi điện cực cách nhau 1 mm). Nhờ bộ quay mẫu có thể lắng đọng màng kim loại với độ dày đồng đều.

2.1.4. Máy quay phủ li tâm và buồng sạch cách ly

Sơ đồ máy quay phủ li tâm (spin coating) được mô tả trên Hình 2.4. Dung dịch quay phủ được nhỏ giọt lên đế và cho đế quay. Dưới tác dụng của lực ly tâm, dung dịch lan tỏa đều trên đế, tạo thành màng mỏng [Burroughes et al, 1990]. Thông số quay phủ như thời gian chờ (sau khi nhỏ giọt), tốc độ và thời gian quay, gia tốc và thời gian tăng tốc, tốc độ dừng và thời gian dừng,... được điều chỉnh theo ý muốn nhờ "chương trình quay phủ" có sẵn trong phần mềm của thiết bị. Cùng với các điều kiện công nghệ khác như nồng độ dung dịch (quyết định độ nhớt), nhiệt độ và môi trường ủ mẫu, v.v... bằng phương pháp quay phủ li tâm có thể chế tạo màng mỏng các chất hữu cơ, polymer mỏng đến 10 nm [Dinh et al., 2009].



Hình 2.4. Sơ đồ kỹ thuật quay phủ li tâm: bàn quay (1), ống nhỏ giọt (2) và dung dịch (3) .

Để tránh nhiễm bẩn và hơi nước của môi trường, máy quay phủ được đặt trong buồng cách ly (glove-box) chứa khí nitơ khô (Hình 2.5). Glove-box làm bằng thủy tinh hữu cơ, gồm ba buồng chính [Trần Quang Trung, 2008].

Buồng 1: Buồng nhận mẫu (thể tích: 20cm x 20 cm x 20 cm) được điền đầy khí nitrogene khô thông qua các van điều khí và được ngăn cách với môi trường ngoài bằng cửa buồng 1 và buồng làm việc (buồng 2) bằng cửa buồng số 2. Dung dịch polymer, ống nhỏ giọt, đế và dụng cụ được đưa vào buồng nhận mẫu, sau đó đưa vào buồng làm việc để tránh bụi và hơi nước bám vào bên trong hệ.



Hình 2.5. Buồng cách li (Glove-box): 1 - buồng đệm, 2 - buồng thao tác, 3 - buồng ủ nhiệt, 4 - bộ phận làm khô khí N₂ và 5 - bàn quay phủ

Buồng 2: Buồng làm việc (thể tích: 40 cm x 50 cm x 60 cm) chứa hệ spin coating có thể điều chỉnh được chiều quay và tốc độ quay nhờ bộ biến tần, vận tốc quay tối đa là 3600 vòng phút và tối thiểu là 3 vòng phút. Độ dày màng được điều chỉnh bằng cách điều chỉnh tốc độ quay của đế hoặc tăng số lần phủ. Buồng được điền đầy khí nitơ khô thông qua các van điều khí và được ngăn cách với buồng nhận mẫu bằng cửa buồng số 2 và buồng ủ mẫu bằng cửa buồng số 3. Trên thành buồng có gắn hai bao tay cao su có độ đàn hồi tốt giúp cho quá trình thao tác mẫu dễ dàng.

Buồng ủ mẫu: làm bằng thép không gỉ cách ly với buồng chính bằng cửa buồng 3 và môi trường ngoài bằng cửa buồng 4. Bên trong có chứa lò đốt dùng để ủ mẫu và nhiệt độ được điều khiển và duy trì tự động trong khoảng 30 – 500 °C. Buồng có thể làm việc được dưới hai chế độ ủ chân không hay ủ khí trơ (Nitơ hay Argon) thông qua hệ thống van điều chỉnh. Mẫu sau khi ủ được đưa ra ngoài qua cửa buồng số 3.

2.1.5. Hệ ủ nhiệt trong chân không

Việc thực hiện ủ các mẫu (ZnO:Al, TiO₂, PVK, MEH-PPV, v.v...) trong môi trường chân không hoặc khí trơ để tránh quá trình oxy hoá khi hình thành màng (đối với các mẫu bán dẫn hữu cơ) hay tạo các nút khuyết oxy cho màng ZnO:Al được

thực hiện trong buồng nung ủ như mô tả trên Hình 2.6. Buồng nung ủ chân không này có thể ủ đồng thời đến 8 mẫu (kích thước mỗi mẫu là 2,5 cm x 7,5 cm) đặt trong lò nung có thể điều chỉnh nhiệt độ từ 30 đến 1200 °C.



Hình 2.6. Hệ nung - ủ mẫu trong chân không.

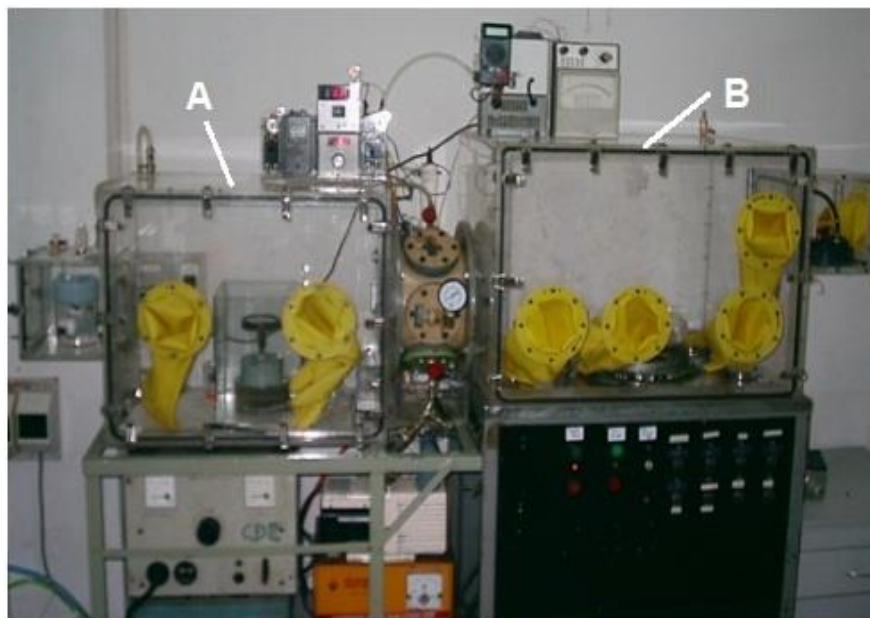
Các thông số kỹ thuật của buồng nung ủ là, bơm sơ cấp với $P_{\text{giới hạn}} = 2.10^{-3} \text{ Pa}$, $P_{\text{đổi}} = 1 \text{ At}$, vận tốc hút $S = 4 \text{ l/s}$; Nhiệt độ ủ, từ nhiệt độ phòng đến 600 °C

Buồng bao gồm một hệ tạo chân không (bơm cơ học + bơm Root) có vận tốc hút lớn bảo đảm cho buồng chân không duy trì áp suất thấp ở nhiệt độ cao. Buồng chân không hình trụ (đường kính 6 cm dài 40 cm) có hệ thống giải nhiệt nước trên thành buồng. Cửa buồng là phần trung gian giữa van chính và buồng được làm nguội bằng ống nước chảy và làm kín buồng bằng doang teflon, bảo đảm cho hệ có thể hoạt động trong nhiều giờ. Trên cửa buồng có hai van điều chỉnh lưu lượng khí trơ Argon hoặc Nitơ (được sử dụng khi ủ mẫu trong khí trơ).

2.1.6. Buồng tích hợp chế tạo và đóng vỏ OLED

Để thực hiện đóng vỏ linh kiện ngay sau khi chế tạo điện cực kim loại (catôt) cho OLED, một buồng cách li khác được đặt trên mặt hệ bốc bay điện cực, liên thông với buồng thao tác của buồng "A" (Hình 2.7). Buồng này có cửa thông với buồng chân không và buồng di chuyển mẫu. Mẫu sẽ được đưa vào từ buồng đệm của buồng "A". Sau khi phủ quay trong glovebox này, mẫu sẽ được sấy và ủ chân không trong

buồng ủ và cuối cùng, mẫu được đưa qua buồng "B" để bốc bay tạo catôt. Môi trường trong hệ là nitơ khô. Các linh kiện OLED chuẩn và OLED phát xạ thông qua bề mặt được chế tạo trong hai hệ này theo các thiết kế và các bước kỹ thuật như đã trình bày trên cho kết quả tốt. Quá trình đóng vỏ linh kiện được thực hiện trong buồng "B".



Hình 2.7. Buồng tích hợp chế tạo và đóng vỏ linh kiện.

2.2. Các phương pháp đặc trưng tính chất vật liệu và linh kiện OLED

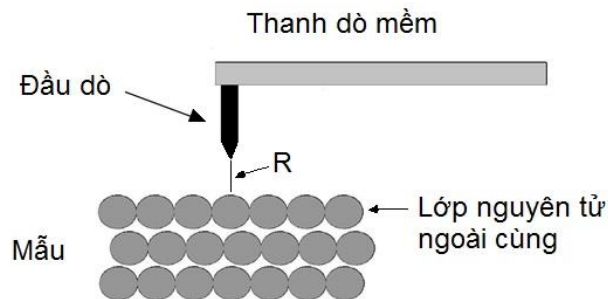
2.2.1. Hiển vi lực nguyên tử

Thiết bị hiển vi đầu dò quét (scanning probe microscope -SPM) là một trong những thiết bị thường được sử dụng trong việc nghiên cứu các vật liệu và linh kiện có cấu trúc nano. Một trong những chế độ đo thông thường của SPM là chế độ đo hiển vi lực nguyên tử (AFM).

Phương pháp AFM có thể áp dụng để khảo sát mẫu rất mỏng, bởi vì ảnh tạo bởi phương pháp này là do lực nguyên tử của lớp ngoài cùng tác động lên đầu dò. Lực này tỉ lệ nghịch với khoảng cách (R) giữa nguyên tử ngoài cùng của mẫu với nguyên tử ngoài cùng của đầu dò có mũi nhọn nano. Bán kính của mũi dò càng nhỏ thì độ phân giải của AFM càng cao. Tuy nhiên đến nay bán kính nhỏ nhất của mũi dò mới chỉ đạt khoảng 30 nm (Hình 2.8).

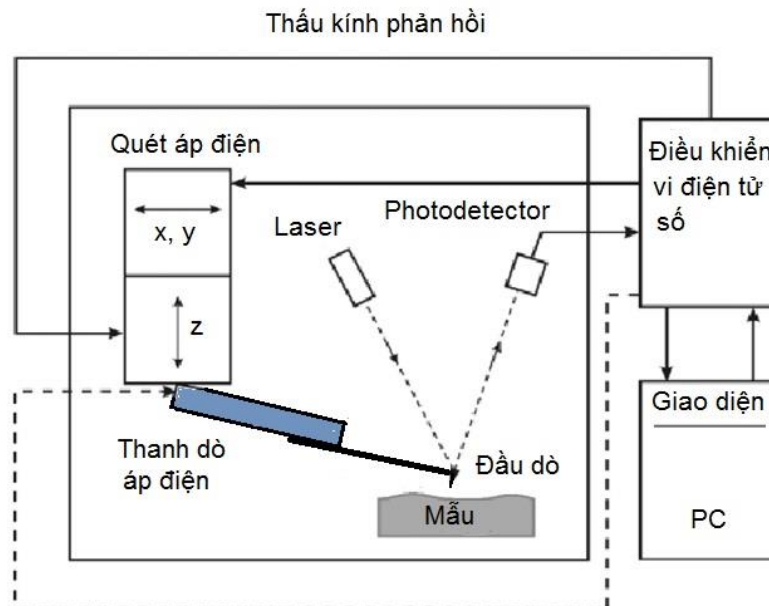
Hoạt động của hiển vi lực nguyên tử dựa trên sự tương tác giữa đầu nhọn và bề mặt mẫu. Lực tương tác này sẽ làm thanh dò dao động, bị uốn cong. Trong quá trình đầu dò quét trên bề mặt mẫu, hệ thống cảm nhận sẽ đo sự uốn cong của thanh dò so với giá trị ban đầu và gửi tới hệ thống điều khiển tín hiệu tỉ lệ với độ uốn cong này.

Hệ thống điều khiển sẽ di chuyển đầu dò theo phương vuông góc với mặt phẳng mẫu (phương z) để đưa thanh dò lại trạng thái ban đầu. Sự dịch chuyển của đầu dò sẽ được ghi lại trên máy tính trong suốt quá trình quét và được dùng để phân tích độ gồ ghề của bề mặt vật liệu (Hình 2.9).



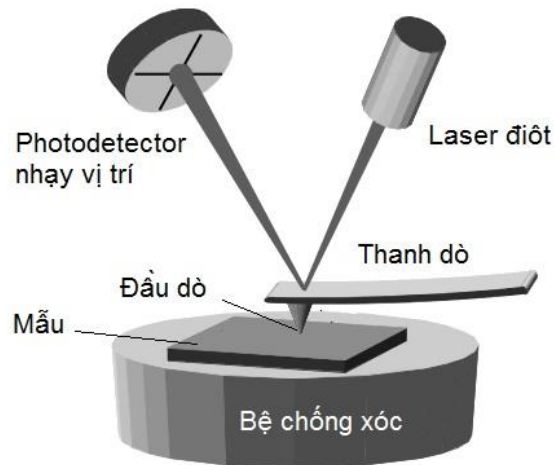
Hình 2.8. Sơ đồ đầu dò trong hiển vi lực nguyên tử (AFM).

Đặt mẫu vào vị trí cần thiết trên máy, một đầu nhọn (cantilever) được đặt lên trên bề mặt mẫu cần khảo sát. Thanh dò làm bằng Si, rất nhạy và đầu dò có hình chóp tam giác (Hình 2.10). Về nguyên tắc hoạt động, đầu dò sẽ chuyển động quét lần lượt theo đường thẳng và trong một diện tích nhỏ, những sự thay đổi về độ cao thấp (gồ ghề) của bề mặt mẫu được ghi nhận.



Hình 2.9. Sơ đồ nguyên lý của thiết bị AFM.

Một laser được sử dụng để chiếu vào đầu thanh dò và ghi nhận những thay đổi của đó, rồi phản xạ lên trên một đầu thu (photodetector). Máy tính sẽ tiếp nhận và xử lý thông tin, đưa ra màn hình ảnh của bề mặt mẫu.



Hình 2.10. Sơ đồ hình ảnh AFM.

Ngoài ra, nếu mẫu cần đo có tính dẫn điện thì ta có thể đo thêm ảnh điện, nghĩa là có thể đặt một hiệu điện thế lên đầu dò và bề mặt mẫu. Tương tác giữa các điện tích của đầu tip và bề mặt được ghi nhận, máy tính sẽ xử lý và chuyển những tương tác này thành khoảng cách giữa đầu tip và bề mặt mẫu nên ảnh bề mặt mẫu sẽ được tái hiện.

2.2.2. Kính hiển vi điện tử quét phân giải cao FE-SEM

Trên Hình 2.11 là hình ảnh một hiển vi điện tử quét phát xạ trường. Hình 2.12 trình bày sơ đồ cấu tạo của các bộ phận trong SEM. Trước khi có FE-SEM, kính hiển vi điện tử quét (SEM) lần đầu tiên được phát minh bởi Zworykin vào năm 1942. Đó là một thiết bị gồm một súng phóng điện tử theo chiều từ dưới lên, ba thấu kính tĩnh điện và hệ thống các cuộn quét điện tử đặt giữa thấu kính thứ hai và thứ ba. Ghi nhận chùm điện tử thứ cấp bằng một ống nhân quang điện. Catốt là dây W đốt nóng – nguồn phóng điện tử.

Nguyên lý hoạt động và tạo ảnh trong SEM như sau. Chùm tia điện tử trong được phát ra từ súng điện tử, với các thể hệ SEM là phát xạ nhiệt. Sau này có phát xạ trường ở thiết bị FE-SEM. Chùm tia điện tử sau đó được gia tốc. Với SEM hiệu điện thế gia tốc thường từ 10 kV đến 50 kV vì sự hạn chế của thấu kính từ. Việc hội tụ các chùm điện tử có bước sóng quá nhỏ vào một điểm kích thước nhỏ sẽ rất khó khăn. Điện tử được phát ra, tăng tốc và hội tụ thành một chùm điện tử hẹp (cỡ phần mười đến vài nanomet) nhờ hệ thống thấu kính từ, sau đó quét trên bề mặt mẫu nhờ các cuộn quét

tĩnh điện. Độ phân giải của SEM được xác định từ kích thước chùm điện tử hội tụ, mà kích thước của chùm điện tử này bị hạn chế bởi quang sai.



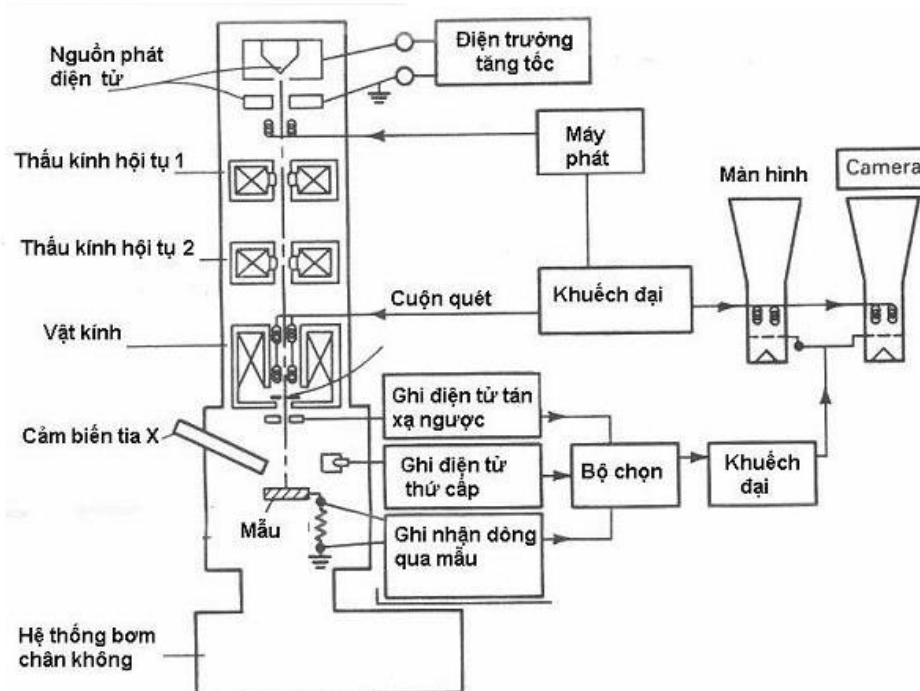
Hình 2.11. Hình ảnh Hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM)

1. Hộp quang điện tử
2. Chuông mẫu
3. Detector EDX
4. Màn hình hiển thị
5. Detector tán xạ ngược (Back scatter detector)
6. Máy tính
7. Phím bật ON/STANDBY/OFF
8. Nắp mặt bên
9. Bộ phận phân tích tia X tán sắc bước sóng (WDX).

Ngoài ra, độ phân giải của SEM còn phụ thuộc vào tương tác giữa vật liệu tại bề mặt mẫu và các điện tử. Khi điện tử tương tác với bề mặt vật rắn, sẽ có các bức xạ phát ra, sự tạo ảnh trong SEM và các phép phân tích được thực hiện thông qua việc phân tích các bức xạ này. Các bức xạ chủ yếu gồm:

- Điện tử thứ cấp (Secondary electrons): Đây là chế độ ghi ảnh thông dụng nhất của kính hiển vi điện tử quét, chùm điện tử thứ cấp có năng lượng thấp (thường nhỏ hơn 50 eV) được ghi nhận bằng ống nhân quang nhấp nháy. Vì chúng có năng lượng thấp nên chủ yếu là các điện tử phát ra từ bề mặt mẫu với độ sâu chỉ vài nanomet, do vậy chúng tạo ra ảnh hai chiều của bề mặt mẫu.

- Điện tử tán xạ ngược (Backs cattered electron): Điện tử tán xạ ngược là chùm điện tử ban đầu khi tương tác với bề mặt mẫu bị bật ngược trở lại, do đó chúng thường có năng lượng cao. Sự tán xạ này phụ thuộc rất nhiều vào thành phần hóa học ở bề mặt mẫu, do đó ảnh điện tử tán xạ ngược rất hữu ích cho phân tích về độ tương phản thành phần hóa học. Ngoài ra, điện tử tán xạ ngược có thể dùng để ghi nhận ảnh nhiễu xạ điện tử tán xạ ngược, giúp cho việc phân tích cấu trúc tinh thể (chế độ phân cực điện tử). Ngoài ra, điện tử tán xạ ngược phụ thuộc vào các liên kết điện tại bề mặt mẫu nên có thể đem lại thông tin về các đômên sắt điện.

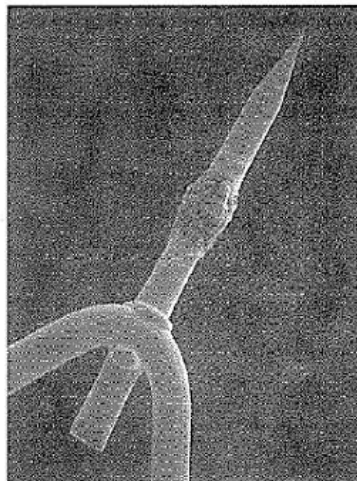


Hình 2.12. Sơ đồ cấu tạo của FE-SEM)

Mặc dù không thể có độ phân giải tốt như hiển vi điện tử truyền qua (TEM), hiển vi điện tử quét có điểm mạnh là khi phân tích không cần phá mẫu và có thể hoạt động ở chân không tương đối thấp. Một điểm mạnh khác của SEM là các thao tác điều khiển đơn giản hơn rất nhiều so với TEM và giá thành của SEM thấp hơn rất nhiều so với TEM, vì thế SEM phổ biến rộng rãi hơn so với TEM.

Vào năm 1968, Tập đoàn Hitachi Ltd. (Hitachi) đã phát minh ra nguồn chùm tia điện tử phát xạ trường (field emission - FE) cùng với Crewe (Trường Đại học Chicago trước đây) với đặc điểm là đầu nhọn phát xạ điện tử được làm que vonfram phủ ZrO_2 thay cho sợi đốt vonfram trong SEM (Hình 2.13). Sau đó vào năm 1972, Hitachi tiến

hành lắp đặt thành công nguồn chùm tia điện tử FE lên SEM, đánh dấu sự phát triển thành công của thiết bị mang tên HFS-2, kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM) được thương mại hóa đầu tiên trên thế giới. HFS-2 có khả năng vận hành đơn giản để quan sát được những hình ảnh phân giải siêu cao một cách ổn định và đáng tin cậy. Những nỗ lực không ngừng giúp hãng cho ra đời S-800 trong năm 1982, có cải thiện lớn về khả năng vận hành của FE-SEM, góp phần đưa thiết bị này trở nên thông dụng. Công nghệ cũng được áp dụng để giúp thúc đẩy quá trình giảm thiểu kích thước linh kiện bán dẫn khi hãng Hitachi cho ra đời S-6000, loại kính hiển vi điện tử kích thước tới hạn (CD-SEM) vào năm 1984 để có thể khống chế được chiều rộng chi tiết linh kiện trong quá trình xử lý ăn mòn và quang khắc trong các dây chuyền sản xuất linh kiện bán dẫn. Không lâu sau đó, vào năm 1985, kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM) của Hitachi được sử dụng để quan sát hình ảnh vi rút AID. Bằng nhiều hình thái, *hiển vi điện tử* quét phát xạ trường (FE-SEM) đã đóng góp không chỉ vào quá trình phát triển công nghệ nano như nghiên cứu chất xúc tác, vật liệu điện cực sản xuất pin và ống nano, mà còn đóng góp to lớn trong các lĩnh vực nghiên cứu về công nghệ sinh học và sức khỏe cộng đồng.



Hình 2.13. Đầu nhọn nano W phủ ZrO_2 thay cho sợi đốt W trong súng điện tử

Sự khác biệt lớn giữa FE-SEM và SEM chính là ở chỗ nguồn phát xạ điện tử nhiệt độ cao (Thermionic emission) trong SEM được thay thế bằng phát xạ trường (Field emission). Trong phát xạ nhiệt độ cao người ta phải sử dụng sợi W hoặc Lanthanun Hexaboride (LaB_6) làm emitter, dòng đốt emitter thường rất cao. Khi nhiệt đủ lớn để thắng công thoát của vật liệu làm sợi đốt, các điện tử thoát ra khỏi bề mặt emitter. Nguồn phát xạ này không có độ sáng cao và thường gây ra bốc bay vật liệu emitter dẫn đến sợi đốt nhanh bị đứt và ô nhiễm trong buồng chứa các thấu kính từ. Sử dụng kỹ thuật phát xạ trường để sinh ra chùm tia điện tử đã khắc phục

được nhược điểm này. Súng phát xạ trường còn gọi là emitter trường catôt lạnh (FEG), chúng không đốt nóng sợi catôt. Phát xạ điện tử đạt được bởi gradien điện thế không lồ đặt trên emitter. Thông thường người ta vuốt đầu thanh vonfram nhọn đến vài nanomet để làm emitter lạnh FEG. Độ phóng đại của FE-SEM đạt được đến 10^6 , nhờ vậy các hạt kích thước nanomet hay chấm lượng tử nhỏ hơn 3 nm vẫn được phát hiện và chụp ảnh một cách rất rõ nét.

2.2.3. Phổ tán xạ Raman

Hiện tượng tán xạ không đàn hồi của ánh sáng có năng lượng E_0 ($h\nu_0$) khi đi qua một môi trường vật chất gọi là tán xạ Raman. Quá trình này sẽ sinh ra các photon với năng lượng :

$$E_{Raman} = E_0 \pm \Delta E = h\nu_0 \pm h\nu_s \quad (2.3)$$

trong đó: $h\nu_s$ là phần năng lượng mà photon ánh sáng thu vào hoặc mất mát do kích thích hoặc dập tắt một dao động phân tử môi trường vật chất.

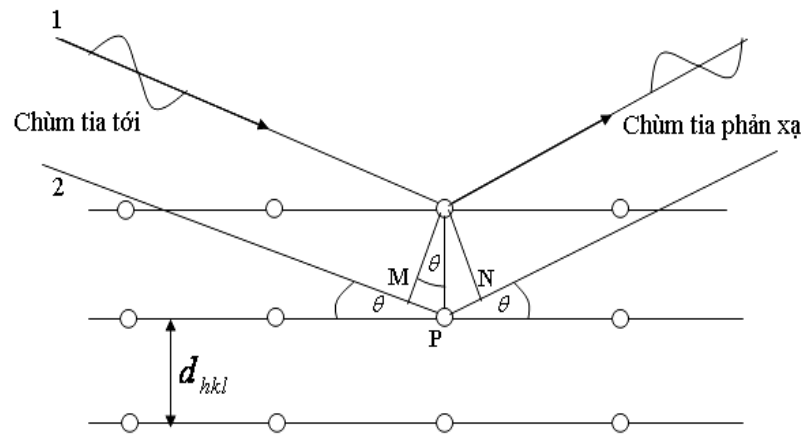
Vạch tán xạ có năng lượng $E_{Raman} = h\nu = h\nu_0 - h\nu_s$ nhỏ hơn năng lượng của ánh sáng kích thích ban đầu, ứng với tần số ν_s gọi là vạch Stokes. Những vạch có tần số ν_v ứng với năng lượng $E_{Raman} = h\nu_v = h\nu_0 + h\nu_s$ lớn hơn năng lượng ánh sáng kích thích ban đầu gọi là vạch đối Stokes. Phân tích chùm photon tán xạ, so sánh với tần số của photon chiếu tới thì ta có thể xác định được tần số dao động của liên kết.

Phép đo phổ tán xạ Raman dùng để phân tích sự liên kết của các hạt nano TiO_2 với polymer trong tổ hợp polymer cấu trúc nano, dựa vào việc phân tích và so sánh các đỉnh phổ trong mẫu polymer tổ hợp so với mẫu polymer thuần khiết. Trên cơ sở đó kết hợp với tham khảo các tài liệu khác cho phép kết luận về sự tồn tại của các biên tiếp xúc cấu trúc nano trong vật liệu tổ hợp polymer cấu trúc nano – các biên này đóng vai trò quan trọng trong việc giải thích những tính chất quang và điện mới của màng tổ hợp so với tính chất của màng thuần khiết. Các phép đo Raman được tiến hành trên máy quang phổ Micro - Raman LABRAM - 1B của hãng Jobin - Yvon (Pháp). Thiết bị dùng nguồn sáng kích thích là Laser He - Ne có bước sóng 632,8 nm, với cấu hình tán xạ ngược. Mật độ công suất kích thích thấp được sử dụng để tránh ảnh hưởng của hiệu ứng nhiệt.

2.2.4. Phương pháp nhiễu xạ tia X

Nhiễu xạ tia X là phép đo rất hữu ích dùng để xác định thành phần cũng như cấu trúc pha của mẫu tinh thể, xác định kích thước của hạt nano tinh thể. Nhiễu xạ tia X được sử dụng để xác định cấu trúc pha tinh thể và kích thước hạt nano TiO_2 trên các đế kim loại Ti.

Nguyên lý của hiện tượng nhiễu xạ được trình bày trong Hình 2.14. Xét hai tia tới song song trong chùm tia X, có bước sóng λ đi vào bề mặt tinh thể với góc tới θ . Khi xảy ra nhiễu xạ thì đỉnh nhiễu xạ trên trục hoành của giản đồ sẽ ứng với góc 2θ . Chùm tia X sẽ xuyên vào trong tinh thể. Các lớp mặt phẳng mạng tinh thể là tuần hoàn, được phân cách nhau một khoảng d_{hkl} .



Hình 2.14. Nguyên lý nhiễu xạ tia X

Mỗi nút mạng sẽ trở thành một tâm nhiễu xạ. Hiệu quang trình giữa hai tia 1 và 2 sau khi nhiễu xạ trên mỗi nút mạng ở hai mặt phẳng kế tiếp nhau là:

$$\Delta = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2.4)$$

Khi hiệu quang trình giữa hai tia bằng một số nguyên lần bước sóng thì xảy ra hiện tượng giao thoa:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (2.5)$$

Phương trình (2.5) được gọi là phương trình Bragg, trong đó λ là bước sóng tia X, d - khoảng cách giữa các mặt phẳng mạng, n - bậc nhiễu xạ ($n = 1, 2, 3, \dots$).

Đối với chất có cấu trúc một pha với mạng tinh thể xác định, phương trình (2.5) có dạng (n không có giá trị lớn hơn 1):

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (2.6)$$

Từ các giá trị đo được từ thực nghiệm d_{hkl} , so sánh với các trị số khoảng cách mặt phẳng mạng có trong bảng tra cứu quốc tế ASTM, có thể xác định được pha cấu trúc, thông số mạng của pha đó.

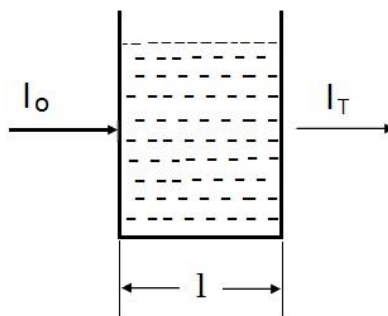
Giản đồ XRD của các mẫu cấu trúc nanô có đỉnh nhiễu xạ trải rộng trên trục “ 2θ ” (đỉnh tù), độ rộng của phổ tại một nửa chiều cao của đỉnh (gọi tắt là độ bán rộng - β) càng lớn thì kích thước hạt càng nhỏ. Kích thước hạt nanô (τ) được xác định bởi công thức Sherrer [Cullity, 1978]:

$$\tau = \frac{k\lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad (2.7)$$

trong đó $k = 0,90 \div 0,95$.

2.2.5. Phép đo phổ quang học

Phương pháp quang phổ hấp thụ là phương pháp dựa trên khả năng hấp thụ chọn lọc các bức xạ rơi vào dung dịch chất nghiên cứu, độ hấp thụ này phụ thuộc vào nồng độ chất phân tán trong dung dịch. Đo phổ hấp thụ là một phương pháp định lượng xác định nồng độ của các chất thông qua độ hấp thụ của dung dịch. Từ kết quả phổ hấp thụ của vật liệu ta có thể chọn được dải phổ kích thích phù hợp nhất cho vật liệu đó. Sử dụng phương pháp Tauc Plot có thể tính được độ rộng vùng cấm của vật liệu từ kết quả đo phổ hấp thụ. Để đo phổ hấp thụ của vật liệu, chúng ta sử dụng máy quang phổ hấp thụ. Máy quang phổ hấp thụ có hai loại chính: Máy quang phổ hấp thụ một chùm tia và máy quang phổ hấp thụ hai chùm tia. Cả hai loại đều hoạt động theo định luật Lambert Beer. Cho chùm ánh sáng có độ dài sóng xác định có thể thấy được (Vis) hay không thấy được (UV và NIR) đi qua vật thể hấp thụ (thường ở dạng dung dịch) (Hình 2.15). Dựa vào lượng ánh sáng đã bị hấp thụ bởi dung dịch mà suy ra nồng độ (hàm lượng) của dung dịch đó.



Hình 2.15. Sơ đồ mẫu đo phổ hấp thụ sử dụng cuvet thạch anh.

Lại có:

$$I_0 = I_A + I_R + I_T \quad (2.8)$$

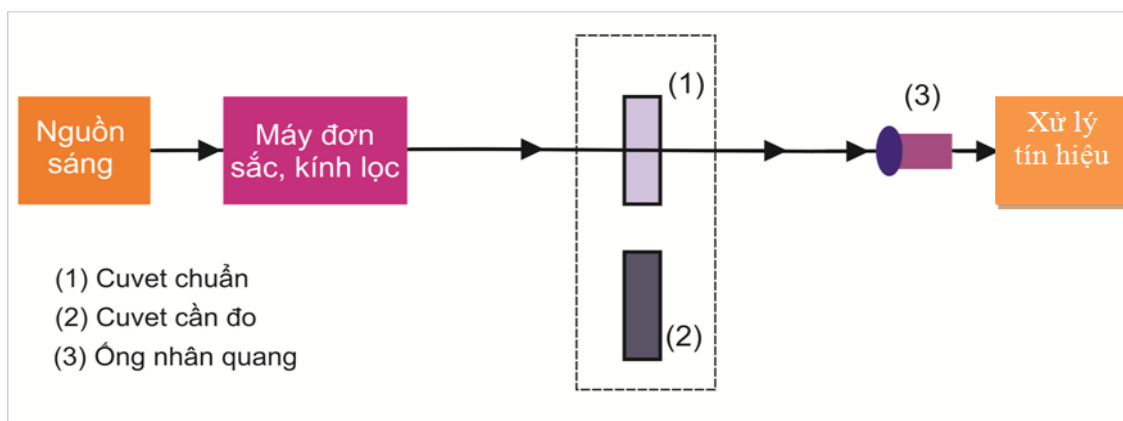
Trong đó I_0 là cường độ ban đầu của nguồn sáng; I_T - Cường độ ánh sáng sau khi đi qua dung dịch (truyền qua); I_A - Cường độ ánh sáng bị hấp thụ bởi dung dịch; I_R - cường độ ánh sáng phản xạ bởi thành cuvet thạch anh và dung dịch được loại bỏ bằng cách lặp lại 2 lần đo.

Người ta thường dùng các phản ứng hóa học để chuyển các hợp chất cần xác định không có màu sang các hợp chất có màu mà mắt người có thể quan sát được. Bằng cách đo độ hấp thụ hoặc so sánh cường độ màu của dung dịch cần nghiên cứu với cường độ màu của dung dịch đã biết trước nồng độ (dung dịch chuẩn), ta có thể suy ra nồng độ của chất cần xác định. Mối liên hệ phụ thuộc giữa cường độ màu và hàm lượng được thể hiện qua định luật Lambert - Beer.

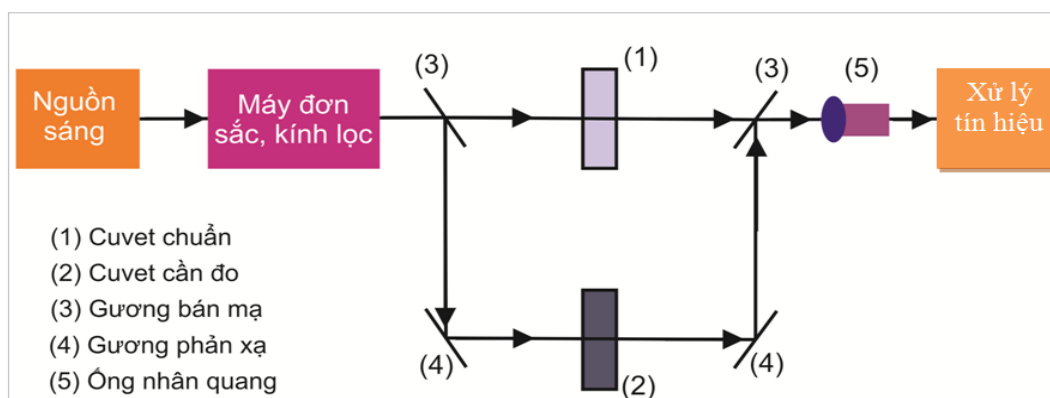
$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon l C \quad (2.9)$$

trong đó: A là độ hấp thụ, C - Nồng độ (mol L^{-1}), L - Chiều dày lớp dung dịch (cm).
 ε - Hệ số hấp thụ phân tử hoặc hệ số dập tắt ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

Thông thường có hai loại máy quang phổ hấp thụ: loại một chùm tia (Hình 2.16) và loại hai chùm tia (Hình 2.17).



Hình 2.16. Máy quang phổ hấp thụ một chùm tia.



Hình 2.17. Máy quang phổ hấp thụ hai chùm tia.

Trong máy quang phổ một chùm tia phải đo hai lần: một lần với cuvet chỉ chứa dung môi, một lần với cuvet chứa dung dịch cần phân tích. Trong cả hai lần đo phải giữ cường độ chùm sáng tới không đổi. Điều này là khó đảm bảo và dẫn tới kết quả không chính xác. Để loại trừ nhược điểm này người ta dùng máy quang phổ hai chùm tia. Chùm sáng tới được tách làm 2, một chùm đi qua cuvet đựng dung môi chuẩn, một chùm đi qua cuvet đựng dung dịch cần đo. Sau đó hai chùm tia được bố trí cùng đi vào máy thu tín hiệu để xác định tỉ số biên độ và quy ra độ hấp thụ A của mẫu đo. Phép đo độ hấp thụ có thể tiến hành với một vài bước sóng đơn sắc xác định, đặc trưng, khi đó có thể chỉ cần một đèn đơn sắc kết hợp với kính lọc hoặc dùng một tia laser cho bước sóng thích hợp.

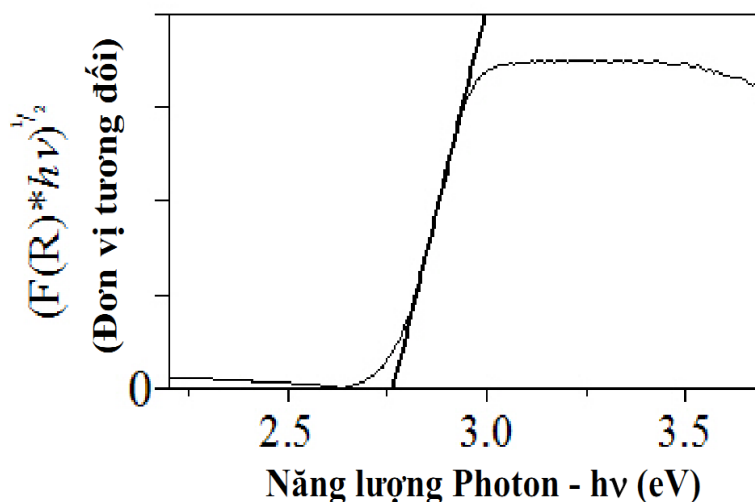
Thông thường phép đo phổ hấp thụ được tiến hành với một vùng phổ rộng với bước sóng có thể thay đổi liên tục. Các nguồn sáng hay dùng trong đo phổ hấp thụ là đèn Wolfram - Halogen cho phổ liên tục trong miền khả kiến và hồng ngoại gần, đèn D_2 , H_2 , cho phổ liên tục trong miền tử ngoại... Tốt hơn cả là dùng một laser màu có thể thay đổi liên tục được bước sóng trong vùng phổ hấp thụ cần nghiên cứu. Phổ hấp thụ biểu thị

mối quan hệ giữa cường độ hay hệ số hấp thụ ánh sáng của vật liệu với bước sóng ánh sáng chiếu vào vật liệu. Phép đo phổ hấp thụ quang học cho ta rất nhiều thông tin về vật liệu như: độ rộng vùng cấm quang, dự đoán bước sóng huỳnh quang của vật liệu nếu vật liệu phát quang, hiệu ứng kích thước lượng tử, ước tính kích thước của các chấm lượng tử, và các dịch chuyển quang học, ước tính độ dày lớp vật liệu...

Phép đo phổ hấp thụ được lựa chọn để xác định vùng phổ kích thích phát quang phù hợp và bên cạnh đó còn sử dụng để tính toán độ rộng vùng cấm của màng polymer thuần nhất, màng polymer tổ hợp cấu trúc nano. Để tính độ rộng vùng cấm của dung dịch, có thể sử dụng phương pháp Tauc Plot. Tauc Plot là một phương pháp dùng để xác định độ rộng vùng cấm của chất bán dẫn [Tauc et al., 1996]. Theo hàm Kubelka-Munk, $F(R)$, cho độ hấp thụ của mẫu được tính từ độ phản xạ của nó theo công thức 2.3:

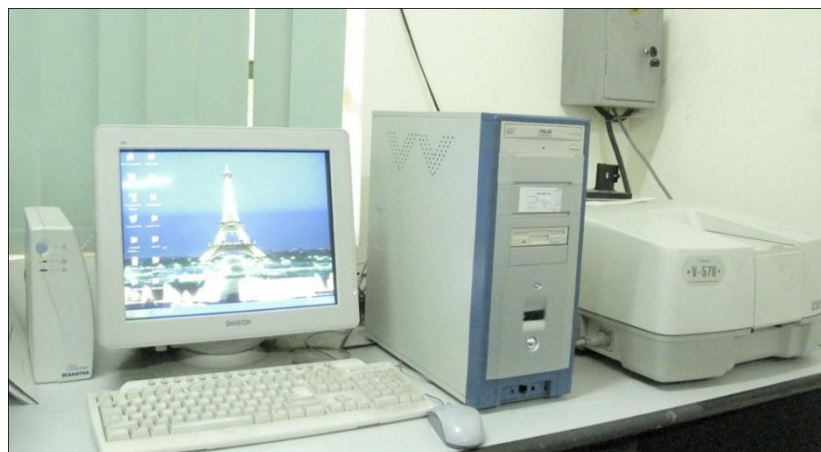
$$F(R) = (1-R)^2 / 2R \quad (2.10)$$

Với các chất bán dẫn, phương pháp Tauc Plot chính là vẽ đồ thị của căn bậc hai của độ hấp thụ và năng lượng photon $((F(R)E)^{1/2})$ theo năng lượng của photon. Trên đường cong sẽ có một phần là tuyến tính- đường thẳng. Nếu kéo dài đường thẳng cắt trục hoành ở đâu sẽ cho ta giá trị của vùng cấm của chất bán dẫn (Hình 2.18.).



Hình 2.18. Phương pháp Tauc Plot xác định độ rộng vùng cấm chất bán dẫn.

Ảnh chụp hệ đo phổ hấp thụ UV/Vis-NIR “Jasco-V570” của Nhật Bản được trình bày trên Hình 2.19.



Hình 2.19. Hệ đo phổ hấp thụ UV/Vis-NIR Jasco V570

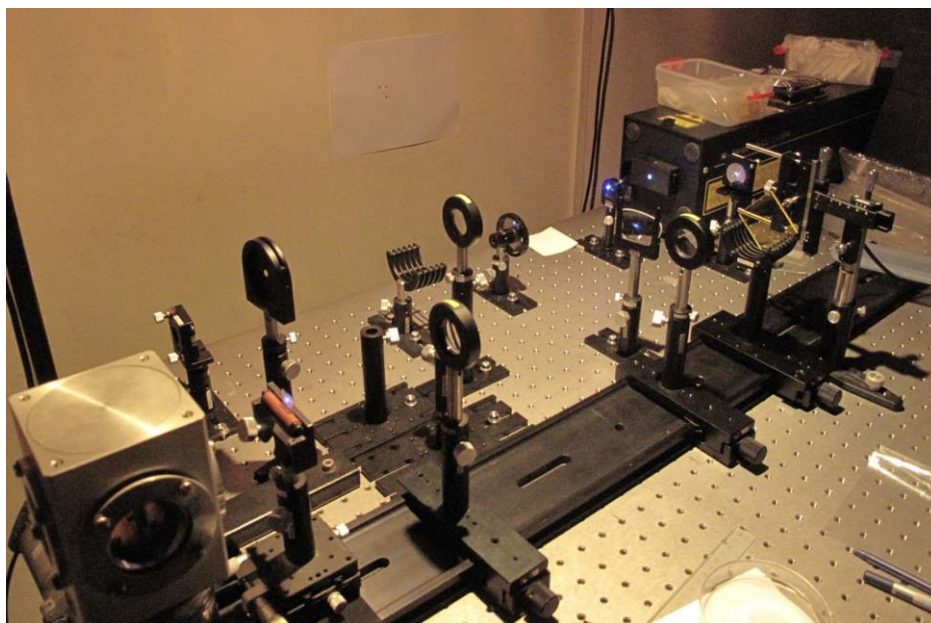
2.2.6. *Phép đo phổ quang phát quang*

Phổ huỳnh quang biểu diễn mối quan hệ giữa cường độ huỳnh quang và bước sóng phát quang khi vật liệu nhận ánh sáng kích thích nào đó. Phổ huỳnh quang cho biết bước sóng đỉnh phát quang, các dịch chuyển quang học của điện tử của các tâm phát quang, các quá trình truyền năng lượng giữa các tâm phát quang...

Phép đo phổ huỳnh quang được dùng để nghiên cứu đặc tính quang phát quang của vật liệu phát quang vô cơ, hữu cơ và của tổ hợp phát quang kết hợp giữa vô cơ và hữu cơ. Kết quả đo phổ huỳnh quang được kết hợp với kết quả đo phổ hấp thụ để đưa ra kết luận chính xác hơn về khả năng sử dụng nguồn sáng xanh dương để kích thích tổ hợp phát quang vô cơ và hữu cơ phát ra ánh sáng thứ cấp để tạo thành ánh sáng trắng.

Phổ quang phát quang của các chất phát quang và tổ hợp được khảo sát trên hệ quang phổ phân giải cao (high resolution spectrometer Model Microspec-235b) (Hình 2.20). Độ phân giải khoảng 0,02 nm nhờ máy đơn sắc IHR550 với cách tử 1800 GR/mm, đầu thu CCD Synnapse làm lạnh đến -70°C , và độ lặp lại 0,075 nm.

Phương pháp đo quang phát quang cho phép nghiên cứu các chuyển dời điện tử xảy ra trong bán dẫn và các tâm phát quang. Các phổ tương ứng ghi nhận được phân giải càng cao càng giúp xác định chính xác các quá trình vật lý liên quan tới hệ hạt tải. Để đạt được mục đích trên, một số kỹ thuật ghi phổ khác nhau đã được xây dựng như: huỳnh quang dừng phân giải phổ cao, huỳnh quang kích thích xung/phân giải thời gian, huỳnh quang phụ thuộc nhiệt độ và mật độ kích thích.

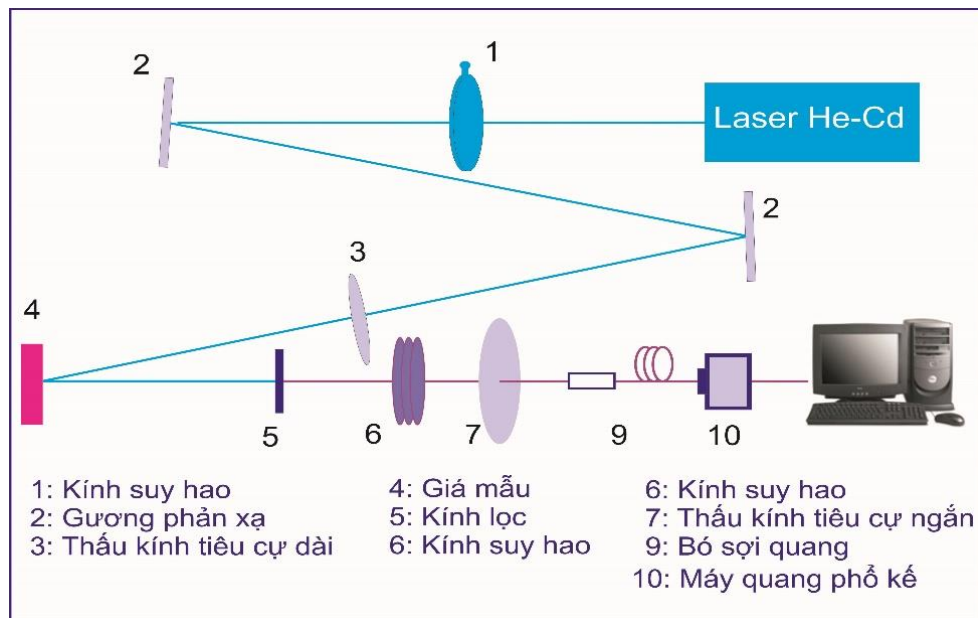


Hình 2.20. Hệ đo huỳnh quang phân giải cao.

Hình 2.21 dưới đây trình bày sơ đồ khối một hệ đo huỳnh quang sử dụng để đo huỳnh quang của mẫu chế tạo. Tín hiệu kích thích từ nguồn sáng được chiếu trực tiếp lên mẫu để kích thích các điện tử từ trạng thái năng lượng thấp lên trạng thái bị kích thích, tín hiệu huỳnh quang phát ra do quá trình hồi phục của điện tử được phân tích qua máy đơn sắc và thu nhận qua đầu thu (thường là CCD hoặc ống nhân quang điện) để biến đổi thành tín hiệu điện đưa vào máy tính. Ở đây ta sử dụng laser He- Cd kích thích ở hai bước sóng 442 nm và 325 nm. Laser được đi qua kính suy hao 1 để giảm bớt cường độ. Kính lọc 1 có tác dụng cho cả hai bước sóng 325 và 442 nm. Sau khi qua kính lọc laser được phản xạ qua các gương 2. Nhờ thấu kính hội tụ 3, laser được hội tụ trên bề mặt của mẫu cần đo (4). Mẫu cần đo được gắn trên một bộ giá mẫu được thiết kế riêng, có thể dịch chuyển 2 chiều. Toàn bộ tín hiệu huỳnh quang phát ra từ mẫu được thấu kính hội tụ 7, hội tụ lên đầu bó sợi quang 9 để đưa vào phổ kế. Tín hiệu từ phổ kế được đưa ra máy tính và được xử lý bằng phần mềm chuyên dụng. Để loại bỏ tín hiệu laser phản xạ từ bề mặt của mẫu, hệ có sử dụng kính lọc 5. Trong trường hợp cường độ huỳnh quang lớn, chúng ta sử dụng các kính suy hao 6 để giảm bớt cường độ huỳnh quang.

Sau khi nhận được năng lượng kích thích, vật liệu phát quang, phổ phát quang được phân tích qua máy đơn sắc. Yêu cầu phân giải của máy đơn sắc dựa trên thực tế đối tượng phát huỳnh quang dải rộng hay hẹp. Tín hiệu quang sau đó được biến đổi thành tín hiệu điện nhờ vào đầu thu và được xử lý điện tử, tính toán theo những phương

pháp vật lí khác nhau. Có thể đo huỳnh quang dừng hay xung bằng việc sử dụng nguồn kích thích là dừng hay xung, phần xử lí tín hiệu điện tất nhiên cũng phải phù hợp để đạt hiệu quả đáp ứng yêu cầu nghiên cứu vật lí. Khi đo dừng, kỹ thuật tách sóng đồng bộ được áp dụng để loại bỏ nhiễu. Phổ được ghi trong quá trình này là tích phân các quá trình dừng. Kết quả đầu tiên có thể nhận được từ huỳnh quang là cường độ (tỉ lệ với mật độ tâm phát quang và xác suất chuyển dời) của các chuyển dời điện tử tương ứng với các mức khác nhau. Các mức năng lượng này có thể thuộc về một số loại tâm phát quang riêng. Trong vật liệu thực bao giờ cũng xảy ra quá trình phát quang sau khi kích thích, các quá trình này có thể phân biệt với nhau theo phổ riêng phần nằm ở các mức năng lượng tương ứng khác nhau. Tuy nhiên, nếu các phổ này nằm chồng chập với nhau thì cần đo phổ phân giải thời gian để nghiên cứu riêng từng thành phần phổ, tương ứng từng loại tâm phát quang.



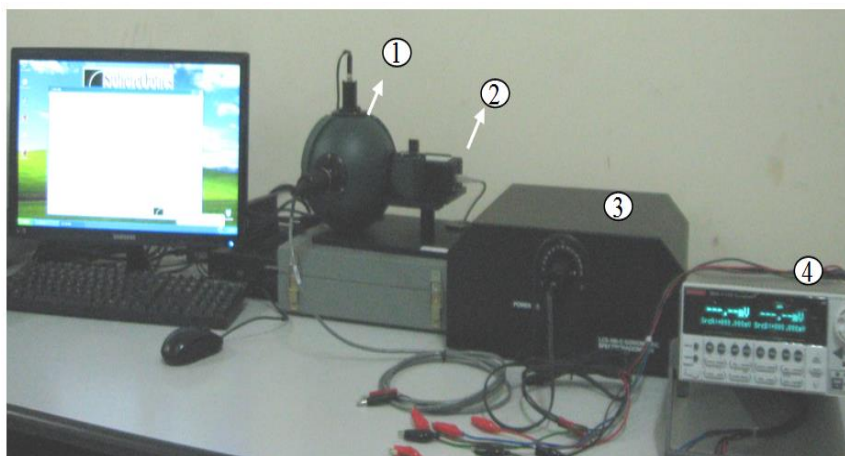
Hình 2.21. Sơ đồ khối của hệ đo quang phát quang.

2.2.7. Phép đo phổ điện phát quang tích hợp đặc tuyến $I-V$ và các thông số của linh kiện OLED

a. Hệ thiết bị điện phát quang

Hệ thiết bị điện phát quang LCS - 100 tích hợp đo đặc tuyến $I-V$ được trình bày trên Hình 2.22. Để đặc trưng tính chất điện phát quang, điện thế được biến thiên tuyến tính theo thời gian, điện thế được đặt vào hai đầu điện cực (catốt và anốt) của

linh kiện và được quét đi quét lại trong phạm vi $0 \div 3,5V$ với tốc độ quét không đổi. Khi đó dòng qua điện cực tương ứng được xác định.

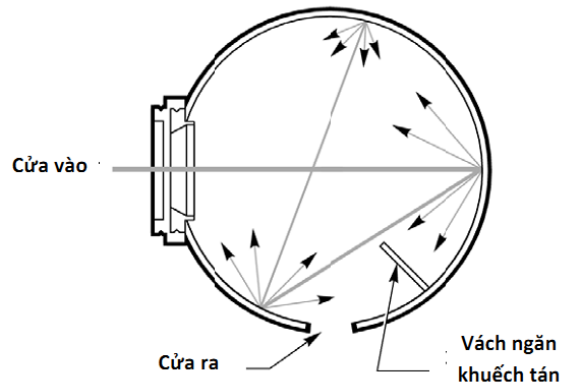


Hình 2.22. Hệ LCS-100 đo đặc trưng linh kiện OLED, LED: Quả cầu tích phân đường kính 15 cm (1), CCD Array Spectrometer (2), Góc kế (3), Nguồn dòng và thế (4).

Linh kiện OLED và LED được khảo sát trên hai hệ đo phụ trợ: Hệ đo các thông số quang điện của nguồn sáng Everfine YT1000 với quả cầu tích phân đường kính 2m (sơ đồ minh họa trên Hình 2.23), phổ kế PMS50, dải đo 380 nm đến 800 nm, phân giải 1nm, độ chính xác $\pm 0,5$ nm, độ lặp lại $\pm 0,2$ nm và hệ LCS-100 với quả cầu tích phân 15 cm, phổ kế CCD Array Spectrometer phân giải 0,5 nm. Trong các hệ đo Everfine YT1000 và LCS-100, thành phần quan trọng nhất là quả cầu tích phân (1). Quả cầu tích phân là một quả cầu có bán kính R, mặt trong được phủ một lớp phản xạ khuếch tán với độ phản xạ cao không chọn lọc trong vùng khả kiến. Lớp phản xạ của quả cầu thường được phủ bằng sunfat bari ($BaSO_4$) hay polytetrafluoroethylene (PTFE), cũng có thể phủ lớp vàng phản xạ cao. Bất kỳ nguồn sáng sau khi phản xạ một số lần trên lớp phủ khuếch tán đều trở về detector quang điện. Năng lượng sáng được detector biến đổi thành dòng điện, dòng điện này tỉ lệ với quang thông do nguồn sáng phát ra. Tùy theo các hệ khác nhau, kết quả được tính toán bằng phần mềm chuyên dụng cho ra các thông số của nguồn sáng như quang thông, hệ số hoàn màu, nhiệt độ màu, v.v...

OLED, LED được đưa vào trong quả cầu tích phân như trên Hình 2.24. OLED hay LED được cấp điện áp nhờ hệ cấp nguồn. Tín hiệu quang được gom bằng quả cầu tích phân và được đưa đến máy đo màu phổ quang CCD Array Spectrometer. Tín hiệu màu phổ quang được đưa ra máy tính và xử lý bằng phần mềm chuyên dụng. Kết quả cho biết các thông số cơ bản của nguồn sáng như: Phân bố phổ công suất của

nguồn sáng, công suất sáng, Hệ số hoàn màu (CRI), nhiệt độ màu (correlated color temperature (CCT)... Everfine YT1000 là hệ đo với quả cầu tích phân lớn thường sử dụng để đo đặc trưng của các nguồn sáng với công suất lớn. Sử dụng hệ Everfine YT1000 để khảo sát các đặc trưng của LED công suất 1 W. Về cơ bản hệ PMS50 cho các thông số giống như hệ LCS-100.



Hình 2.23. Nguyên lý hoạt động của quả cầu tích phân.



Hình 2.24. Hệ thiết bị đo phổ kế đo màu quang (Spectrophotometer - PMS50 System).

b. Phương pháp khảo sát độ ổn định của linh kiện

Sử dụng quả cầu tích phân và máy đo độ rọi có thể đo được tổng quang thông của nguồn sáng. Đánh giá độ suy giảm của tổng quang thông theo thời gian có thể biết được độ ổn định của linh kiện OLED. Giả sử quang thông cần đo của nguồn sáng S là Φ , quang thông này phân bố đều trên mặt trong của quả cầu bán kính R. Độ rọi trung bình trực tiếp trên mặt trong của quả cầu là $E_{trực tiếp}$:

$$E_{trực tiếp} = \frac{\Phi}{4\pi R} \quad (2.11)$$

Độ rọi gián tiếp do phản xạ trên mặt trong của quả cầu tích phân là $E_{gián tiếp}$:

$$E_{gián tiếp} = \rho E_{trực tiếp} \quad (2.12)$$

ρ là hệ số phản xạ của lớp phủ. Sau n lần phản xạ thì tổng độ rọi tác dụng lên mặt trong của detector D là E :

$$E = \sum \rho^n \cdot E_{trực tiếp} = E_{trực tiếp} \cdot \frac{\rho}{1-\rho} = \frac{\Phi}{4\pi R^2} \frac{\rho}{1-\rho} \quad (2.13)$$

$$\Rightarrow \Phi = \frac{4\pi R^2}{\rho} E = K \cdot E \quad (2.14)$$

Với $K = \frac{4\pi R^2(1-\rho)}{\rho}$ được gọi là hệ số của quả cầu tích phân, hoàn toàn tính được bằng thực nghiệm. Như vậy khi xác định độ rọi E (đo bằng luxmeter), sử dụng công thức (2.14) có thể tính được quang thông của nguồn sáng S . Bằng việc sử dụng LUXmeter kết hợp với quả cầu tích phân có thể khảo sát được quang thông của nguồn sáng theo thời gian, qua đó đánh giá được độ ổn định của nguồn sáng. Hình 2.25 là quả cầu tích phân tự chế tạo với đường kính 150 cm, lớp phủ là $BaSO_4$ kết hợp với máy đo độ rọi LX1010BS được sử dụng để khảo sát độ ổn định của LED chế tạo. Hệ này được sử dụng để khảo sát quang thông của nguồn sáng.



Hình 2.25. Hệ khảo sát độ ổn định OLED sử dụng quả cầu tích phân và máy đo độ rọi LX1010BS.

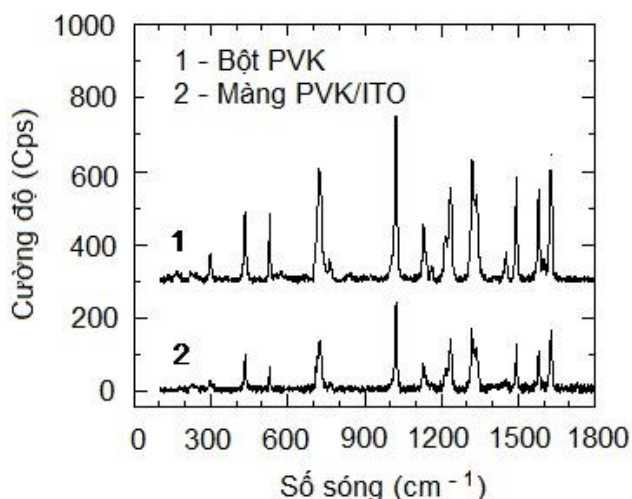
Với hệ quả cầu tích phân tự chế tạo và luxmeter trên có thể đo được quang thông của nguồn sáng. Tuy nhiên để đánh giá được độ ổn định của nguồn sáng cần khảo sát nhiều thông số đặc trưng của nguồn sáng ngoài quang thông như hệ số hoàn màu, nhiệt độ màu. Sử dụng thêm hệ LCS-100 để khảo sát độ ổn định của OLED và LED. Bằng hệ LCS-100, có thể khảo sát các thông số khác như quang thông, hệ số hoàn màu, nhiệt độ màu.

CHƯƠNG 3. TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU VÀ LINH KIỆN OLED VỚI CÁC LỚP THUẦN KHIẾT POLYMER

3.1. Tính chất của các lớp polymer sử dụng trong OLED

3.1.1. Lớp truyền lỗ trống Poly (N-vinylcarbazole)

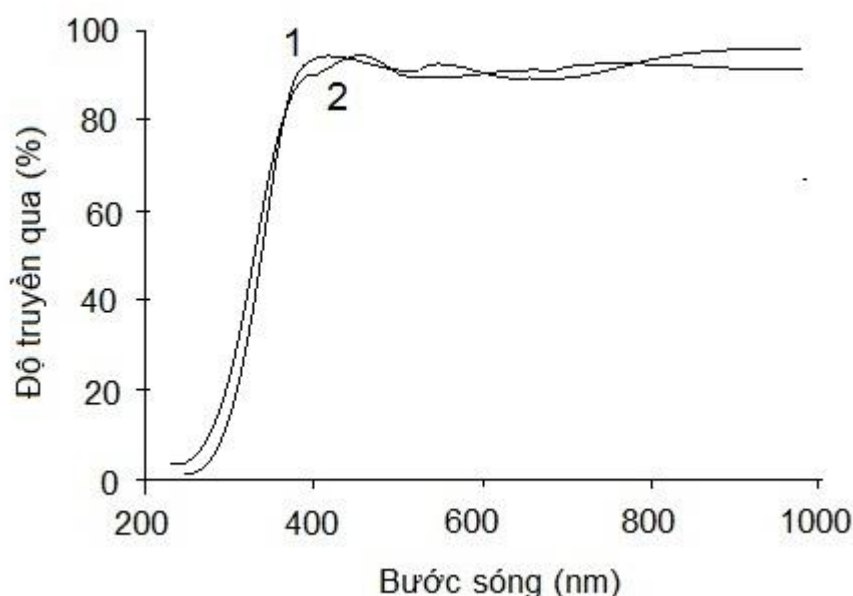
PVK là chất bán dẫn hữu cơ loại p thường được dùng làm lớp truyền lỗ trống trong OLED. Có thể chế tạo màng mỏng PVK bằng phương pháp quay phủ li tâm. Hòa tan bột PVK trong dung môi monochlorobenzene thành dung dịch PVK. Sau đó dung dịch này được phủ lên trên đế ITO (điện cực dẫn điện trong suốt) theo cách mô tả trong [Trung et al., 2002]. Khảo sát phổ tán xạ Raman cho thấy thấy màng PVK chế tạo bằng quay phủ li tâm không có sự thay đổi về cấu trúc so với bột PVK (Hình 3.1). Điều này chứng tỏ màng PVK có cấu trúc chuỗi polymer hoàn hảo tương đương với cấu tạo phân tử của bột PVK.



Hình 3.1. Phổ Raman của bột PVK và của màng PVK chế tạo bởi phương pháp quay phủ [Trần Quang Trung, 2008].

Hình 3.2 trình bày phổ truyền qua của đế thủy tinh và của các màng PVK/thủy tinh chế tạo bằng phương pháp phủ quay và phương pháp bốc bay chân không (Phép đo quang được loại bỏ phổ truyền qua của đế thủy tinh). Độ truyền qua tuyệt đối trong vùng khả kiến và hồng ngoại gần của chúng đạt được giá trị cao đến 95%. Do bờ hấp thụ của đế thủy tinh (300 nm) ảnh hưởng đến bờ hấp thụ của màng PVK nên việc tính toán các thông số quang học như chiết suất ($n = 1,57$) và độ rộng vùng cấm ($E_g = 4,8$ eV) đối với mẫu dày 230 nm theo phương pháp Scout hay Swanepoel [Swanepoel,

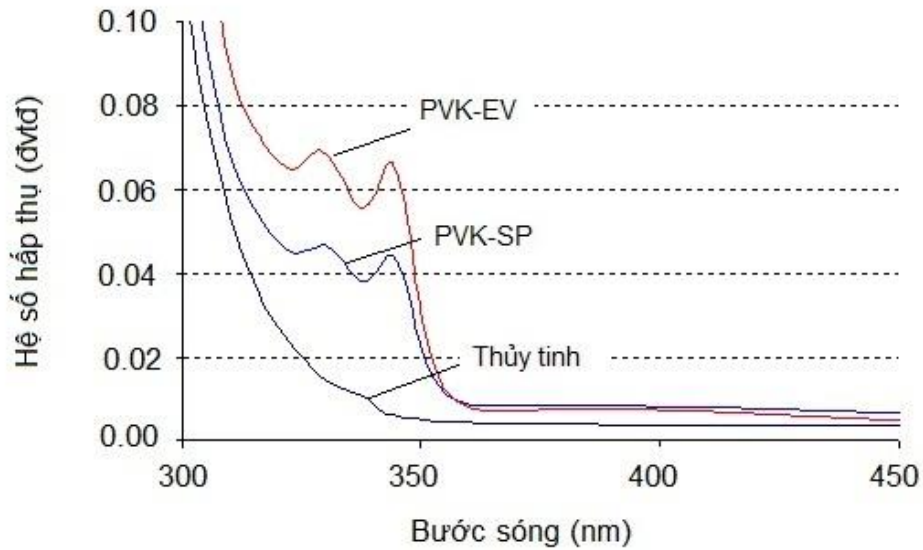
1983] cho độ chính xác không cao. Tuy nhiên giá trị về độ rộng vùng cấm của PVK nhận được như vậy hoàn toàn chấp nhận được.



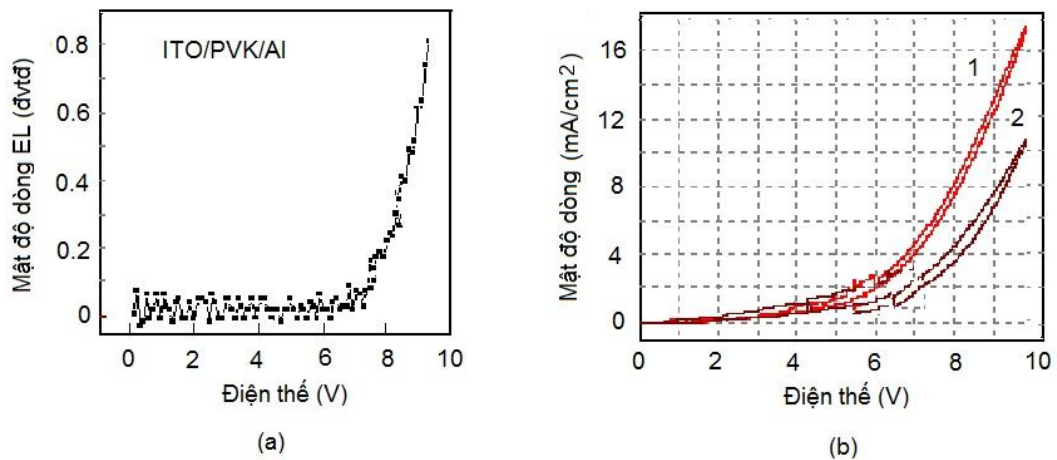
Hình 3.2. Phổ truyền qua của màng PVK trên đế thủy tinh chế tạo bằng bốc bay chân không (đường “1”) và quay phủ li tâm (đường “2”) [Dinh et al., 2004].

Phổ hấp thụ của PVK trong vùng bước sóng từ 300 nm đến 500 nm của hai màng PVK trên đế thủy tinh được chế tạo bằng hai cách khác nhau (phủ quay từ dung dịch và bốc bay chân không) được trình bày trong Hình 3.3. Nhận thấy PVK hấp thụ ánh sáng mạnh trong vùng bước sóng nhỏ hơn 350 nm (ở hình vẽ này bắt đầu từ 300nm bờ hấp thụ tăng đột ngột là do ảnh hưởng của đế thủy tinh). Với cùng một độ dày, độ hấp thụ trong vùng này của mẫu chế tạo từ phương pháp bốc bay chân không cao hơn khoảng 1,5 lần so với độ hấp thụ của mẫu chế tạo từ phương pháp phủ quay li tâm.

Đặc tuyến điện phát quang (EL-V) và đặc tuyến dòng thế I-V (đo ở chế độ quét vòng và trong chân không) của PVK linh kiện điốt cấu trúc đơn lớp polymer (ITO/PVK/Al) (Hình 3.4). Điện thế mở vào khoảng 6,5 V và thế ngưỡng phát quang là 7,5V. Điốt này phát quang ở thế ngưỡng tương đối thấp, tuy nhiên sự suy giảm đặc tuyến I-V của PVK dưới tác động của điện trường trong 2 lần đo liên tiếp theo diễn ra khá nhanh, dẫn đến cường độ phát quang suy giảm mạnh và điện thế ngưỡng phát cũng tăng lên trên 8 V trong lần đo vòng thứ 2 (mật độ dòng giảm từ 18 mA/cm² xuống còn 11 mA/cm² ở điện thế 10 V).



Hình 3.3. Hấp thụ của màng PVK chế tạo bằng phương pháp bốc bay chân không (PVK-EV) và phủ quay (PVK-SP); Phổ hấp thụ của đế thủy tinh được đưa vào để so sánh [Trần Quang Trung, 2008].

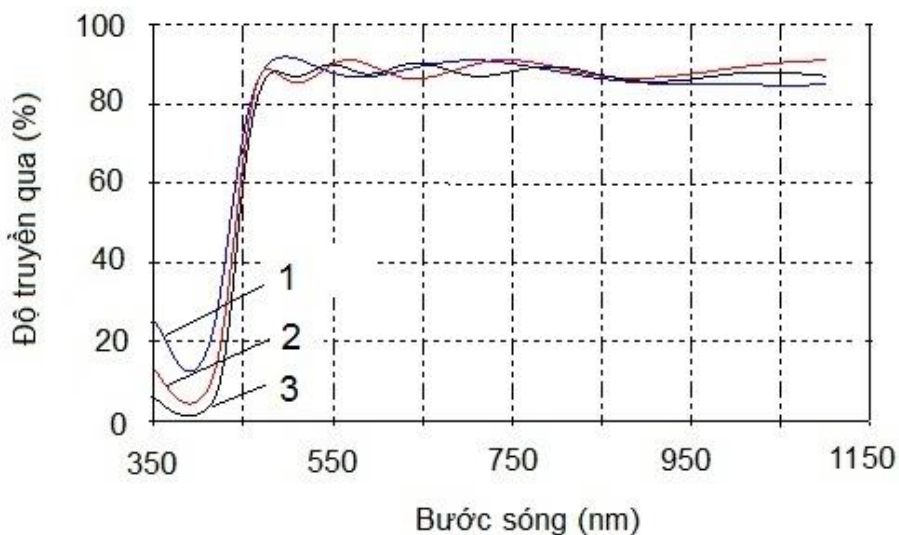


Hình 3.4. Đặc tuyến EL-V (a) và I-V chế độ quét dòng (b) đo lần đầu (1) và đo lần sau (2) cách nhau 30 phút. Điốt có cấu trúc ITO/PVK/AL [Trần Quang Trung, 2008].

3.1.2. Lớp truyền điện tử Alq3

Màng mỏng Alq3 được chế tạo bằng phương pháp bốc bay nhiệt theo với các thông số thực nghiệm là: khoảng cách giữa đế và nguồn ~ 4 cm. Thời gian bốc bay là 20 giây, nhiệt độ bốc bay của Alq3 là 735°C , tại áp suất $\sim 10^{-3}$ Pa [Trần Quang Trung et al., 2004 ; Trần Quang Trung & Trần Minh Đạo, 2006].

Phổ truyền qua của các màng Alq3 bốc bay được trình bày trên Hình 3.5. Độ truyền qua trung bình của các mẫu (trên đế thủy tinh) vào khoảng 87% và độ truyền qua tuyệt đối (trừ đế thủy tinh) là vào khoảng 95%. Vùng bước sóng từ 350nm đến 1100 nm được chọn để tránh ảnh hưởng của bờ hấp thụ của đế thủy tinh (khoảng 330 nm) lên phổ truyền qua của các màng Alq3. .



Hình 3.5. Phổ truyền qua của màng Alq3 với độ dày 530 nm (1), 700 nm (2) và 1050 nm (3) [Trần Quang Trung, 2008].

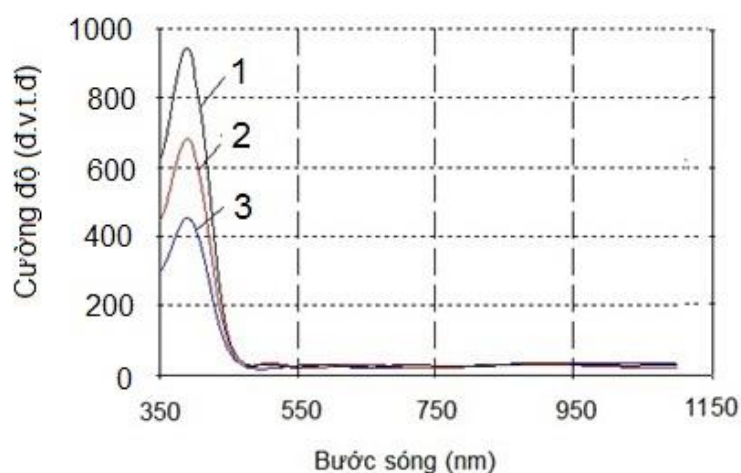
Từ các phổ truyền qua của màng Alq3, dựa vào giá trị các cực đại, cực tiểu giao thoa có thể xác định được độ dày màng d , chiết suất n , hệ số hấp thụ α , độ rộng vùng cấm E_g [Swanepoel, 1983; Trần Quang Trung & Lê Thụy Thanh Giang., 2006]. Những giá trị này được nêu trên Bảng 3.1.

Bảng 3.1 Các giá trị d , n , α , E_g của màng Alq3 theo khối lượng.

M	d (nm)	n	α	E_g (eV)
5 mg	530	1.68	0.00057	2.75
10 mg	700	1.7	0.00059	2.8
15 mg	1050	1.705	0.0006	2.81

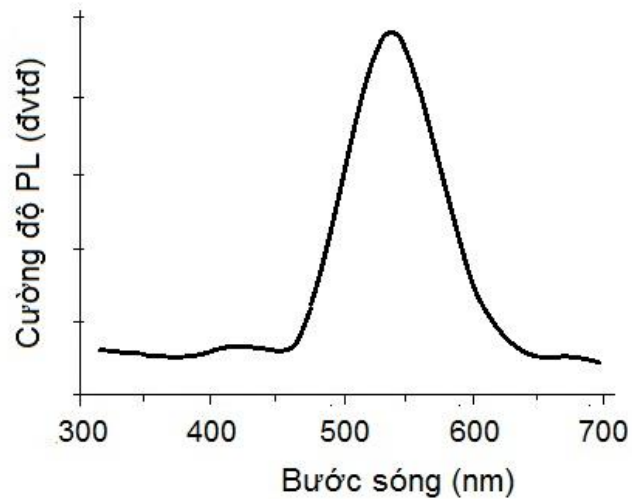
Chiều dày của màng Alq3 tăng theo khối lượng Alq3 sử dụng để bốc bay trong cùng điều kiện công nghệ như khoảng cách giữa đế và nguồn, nhiệt độ bốc bay, v.v...). Tuy bề dày khác nhau, độ rộng vùng cấm E_g của các màng vẫn tương đồng.

Hình 3.6 là phổ hấp thụ (theo cường độ) của màng Alq3. Cường độ hấp thụ của màng ở vùng bước sóng ngắn giảm khi chiều dày tăng, chứng tỏ hệ số hấp thụ của các màng là như nhau. Đỉnh phổ hấp thụ của các phổ đều nằm ở cùng một bước sóng khoảng 386 nm, điều này có thể giải thích do độ rộng vùng cấm là đặc trưng của cấu trúc màng, không phụ thuộc vào chiều dày của chúng.



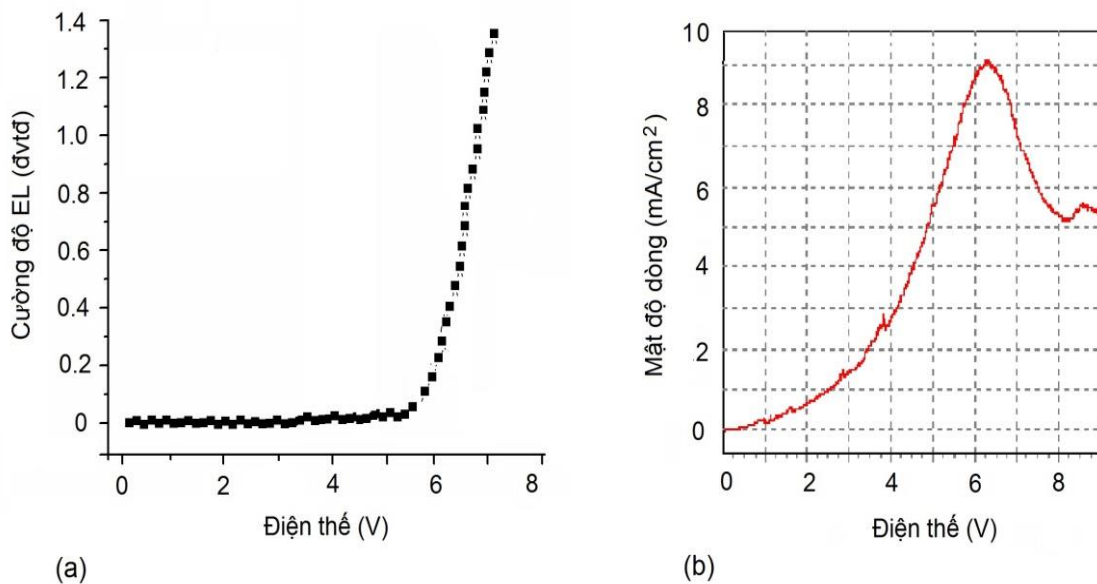
Hình 3.6. Phổ hấp thụ của các màng Alq3 dày 350 nm (1), 700 nm (2) và 1050 nm (3) [Trần Quang Trung, 2008].

Phổ quang phát quang của Alq3 (Hình 3.7) trải rộng từ bước sóng 470 nm đến 630 nm. Cực đại của phổ ở vị trí bước sóng 538 nm. Màng Alq3 phát ra ánh sáng vàng xanh khi được kích thích bởi nguồn đèn Xe được lọc qua kính lọc tím (bước sóng qua kính lọc hơn 330 nm), đủ mạnh để kích thích Alq3 ($E_g = 2.8$ eV) [Trần Quang Trung & Trần Minh Đạo, 2006]. Từ phổ hấp thụ và quang phát quang nhận thấy, màng hấp thụ vùng ánh sáng có bước sóng ngắn (năng lượng cao) hơn so với bước sóng mà nó màng phát ra, phù hợp với nguyên lý bảo toàn năng lượng.



Hình 3.7. Phổ quang phát quang của màng Alq3.

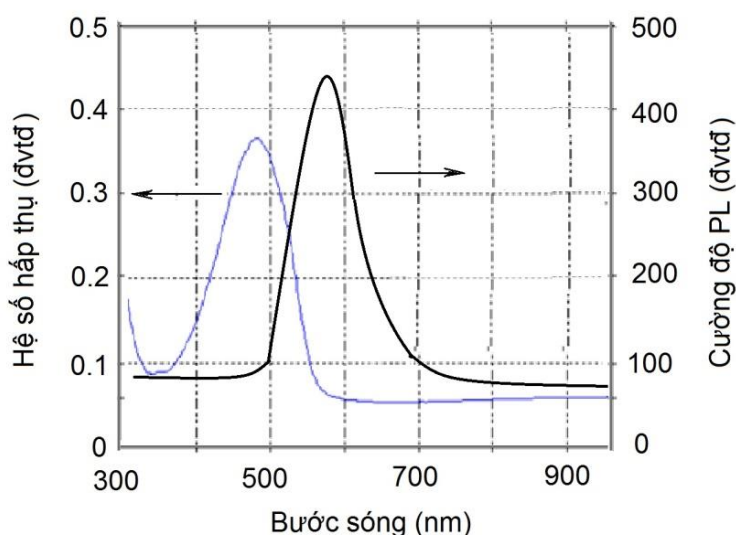
Hình 3.8 là đường đặc tuyến I-V và EL-V của Alq3 khảo sát thông qua mẫu có cấu trúc đơn lớp ITO/Alq3/Al, trong đó mật độ dòng đạt giá trị bão hòa ở điện thế $V = 6,1\text{V}$ và thế ngưỡng phát quang là 4 V. Cường độ phát quang khá thấp do mẫu đạt giá trị dòng bão hòa khá nhỏ. Trên 50 mẫu khảo sát có cấu hình AZO/Alq3/Al và ITO/Alq3/Al đều cho đặc tuyến I-V và L-V tương tự).



Hình 3.8. Đặc tuyến I-V và đặc tuyến EL-V của Alq3 với cấu trúc ITO/Alq3/AL [Trần Quang Trung, 2008].

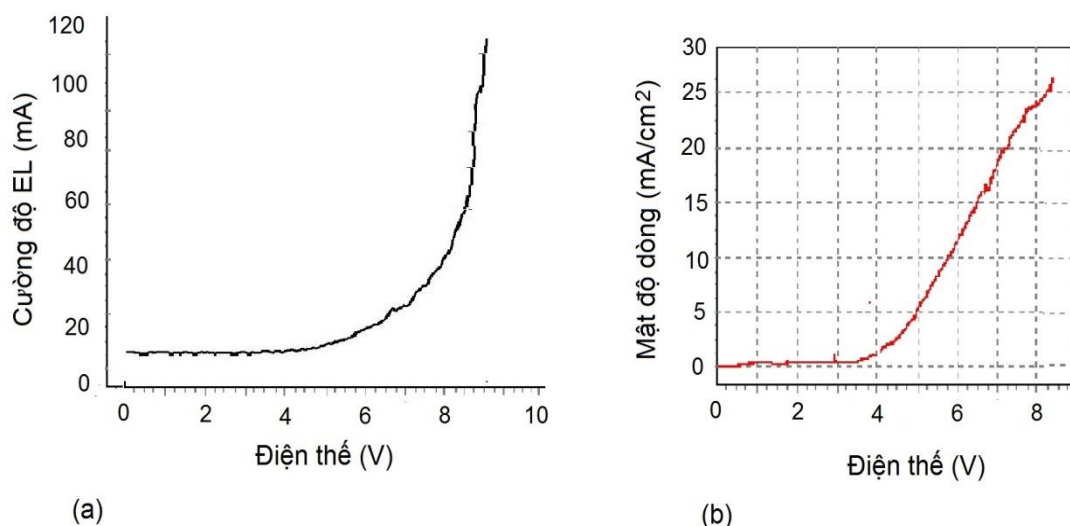
3.1.3. Lớp phát quang MEH-PPV

Màng mỏng MEH-PPV được phủ trên đế thủy tinh bằng phương pháp quay phủ li tâm từ dung dịch MEH-PPV có nồng độ 4mg/10 ml xylen và được sấy khô trong môi trường chứa khí N_2 để tránh hơi ẩm [Trần Quang Trung & Trần Minh Đạo, 2006 ; Dinh et al., 2003]. Phổ hấp thụ và phát quang của màng MEH-PPV được trình bày trên Hình 3.9. Đỉnh phổ hấp thụ ở bước sóng khoảng 480 nm, trong khi phổ phát quang của MEH-PPV mở rộng trong dải bước sóng 500 – 650 nm và đạt cực đại tại bước sóng 585 nm (tương ứng với ánh sáng đỏ cam mà màng MEH-PPV phát ra). Có sự khác nhau ở bước sóng phát quang của hai màng Alq3 và MEH-PPV. Điều này là do độ rộng vùng cấm của chúng khác nhau: độ rộng vùng cấm của Alq3 là $E_g = 2.8$ eV và của MEH-PPV là $E_g = 2.6$ eV [Dinh et al., 2003].



Hình 3.9. Phổ hấp thụ và phổ quang phát quang (PL) của màng MEH-PPV.

Phổ điện phát quang (EL-V) và đặc tuyến dòng-thế (I-V) và của màng MEH-PPV được trình bày trên Hình 3.10. Phổ điện phát quang và đặc tuyến I-V của MEH-PPV được khảo sát thông qua mẫu có cấu trúc đơn lớp ITO/MEH-PPV/Al, trong đó điện thế kích là 4,5 V và thế ngưỡng phát quang là 5,5 V. Ở cấu hình này MEH-PPV có điện thế ngưỡng thấp (4,5 V), đạt giá trị bão hòa ở điện thế $V = 8,5$ V; mật độ dòng $I = 25 \text{ mA/cm}^2$ và có cường độ phát quang mạnh thích hợp dùng làm lớp phát quang ánh sáng vàng cho OLED.



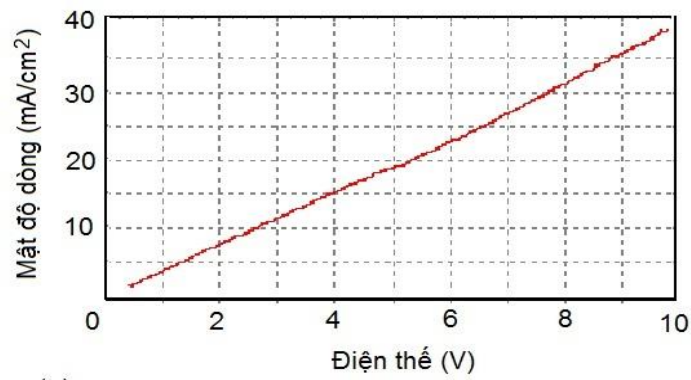
Hình 3.10. Đặc tuyến EL-V (a) và I-V của mẫu MEH-PPV với cấu trúc ITO/MEH-PPV/AL.

3.2. Tính chất phát quang của một số OLED thuần hữu cơ

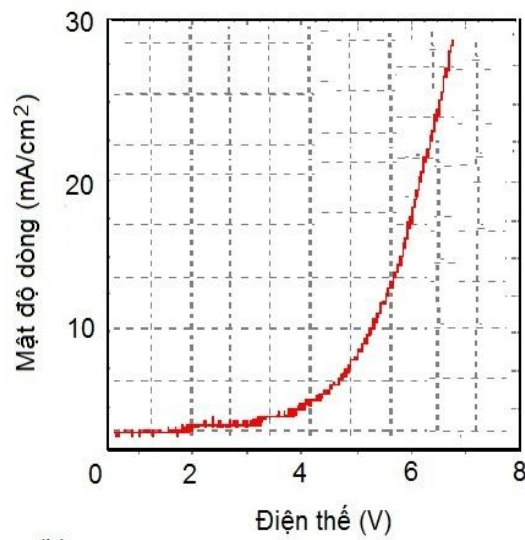
3.2.1. OLED cấu trúc ITO/Alq3/Al

Đặc tuyến dòng thế của các điốt cấu trúc Al/Alq3/ITO được khảo sát phụ thuộc vào chiều dày của lớp Alq3. Để tạo ra các điốt, ITO trên đế thủy tinh (anốt) được chế tạo bằng phương pháp phún xạ magnetron. Sau đó, bằng kỹ thuật bốc bay trong chân không, màng Alq3 được phủ trên ITO, kế tiếp là lớp mỏng Al (catốt) phủ trên Alq3. Khối lượng Alq3 sử dụng để bốc bay lần lượt là 3, 5 và 7 mg. Chiều dày của lớp Alq3 tương ứng xác định được bằng bộ dao động thạch anh là 40nm, 60 nm và 80 nm. Điốt chế tạo từ lớp Alq3 có chiều dày trên được kí hiệu là AQ05, AQ10 và AQ15 [Trần Quang Trung et al., 2005].

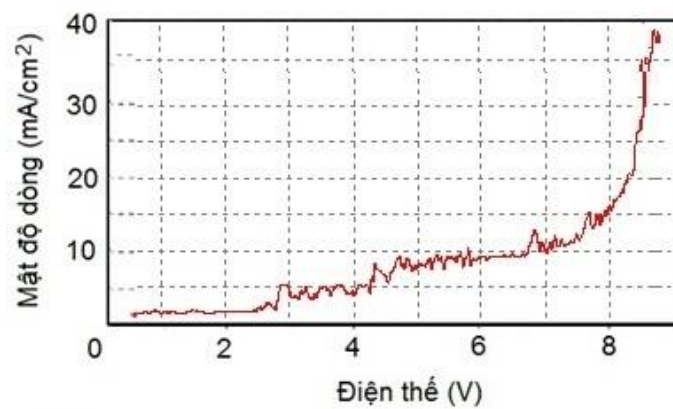
Hình 3.11 trình bày đặc tuyến I-V của các điốt AQ05, AQ10 và AQ15. Nhận thấy, đặc tuyến I-V là đường tuyến tính, mẫu AQ05 chưa có hiệu ứng của một điốt (Hình 3.11a). Đối với điốt AQ10 đặc trưng I-V đã thể hiện rõ là một đường còn dòng thế của một điốt phát quang: điện thế mở vào khoảng 5 V. Khi điện thế phân cực thuận đặt trên catốt vượt giá trị này thì dòng tăng nhanh (Hình 3.11b). Đối với điốt AQ15 đường đặc tuyến I-V kém hẳn đi (Hình 3.11c)



(a)



(b)

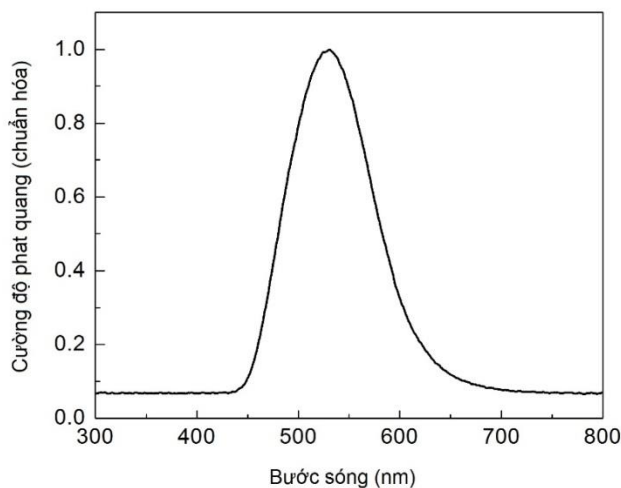


(c)

Hình 3.11. Đường đặc tuyến I-V của điốt cấu trúc Al/Alq3/ITO: (a) – chưa có hiệu ứng, lớp Alq3 dày ~ 40 nm; (b) – có hiệu ứng phát quang, lớp Alq3 dày ~ 60 nm và (c) – Giảm tính chất điốt, lớp Alq3 dày trên 80 nm.

Trước khi đo đặc tuyến I-V của các linh kiện, điện trở thuận và nghịch đã được kiểm tra bằng phép đo điện trở chính xác, nhận thấy hai điện trở có sự khác nhau rất rõ rệt (khác biệt khoảng vài trăm k Ω). Điều này cho thấy linh kiện thể hiện tính phân cực như một điôt. Các điôt có sự khác biệt điện trở thuận và nghịch càng lớn thì đường đặc tuyến I-V nhận được càng dốc. Những linh kiện không có sự khác biệt này thì đường I-V có thể là một đường thẳng tuyến tính (điện trở thuận) hoặc bằng không (cách điện).

Từ những kết quả trên, nhận thấy những linh kiện với lớp Alq3 dày 40 nm mật độ dòng qua linh kiện lớn. Đường đặc tuyến I-V trong trường hợp này là đường tuyến tính. Điều này là do màng Alq3 quá mỏng nên nguyên tử Al khi bốc bay đã khuếch tán qua Alq3 tiếp xúc với lớp ITO, tạo nên nối tắt catôt với anôt (Hình 3.11a). Đối với điôt AQ10, lớp Alq3 dày 60 nm mật độ dòng qua linh kiện tăng nhanh trong khoảng điện thế 5-7 V, điện thế này ứng với điện thế mở của linh kiện (Hình 3.11b). Trong trường hợp lớp Alq3 dày lên (~ 80 nm), mật độ dòng qua linh kiện giảm hẳn, điện thế mở tăng lên đến 8-9 V (Hình 3.11c). Như vậy trong ba trường hợp khảo sát ở trên có thể kết luận rằng chiều dày tối ưu của lớp Alq3 trong điôt đơn lớp phân tử Alq3 kẹp giữa hai điện cực là 60 nm [Dinh et al., 2003]. Phổ điện phát quang của OLED cấu trúc đơn lớp Alq3 (Al/Alq3/ITO) có dạng như trên Hình 3.12.



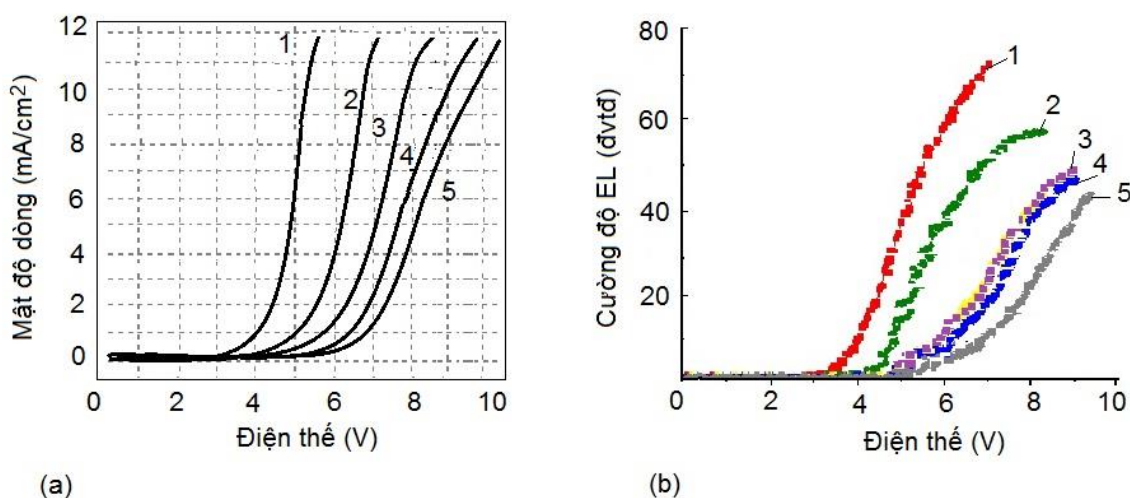
Hình 3.12. Phổ điện phát quang của OLED cấu trúc Al/Alq3/ITO.

Như vậy Alq3 là một phân tử thấp có tác dụng vừa làm lớp truyền điện tử vừa làm lớp phát quang trong OLED. Từ phổ này nhận thấy đỉnh phát quang của linh kiện với lớp phát quang Alq3 vào khoảng 540 nm, ánh sáng xanh lá cây.

3.2.2. OLED cấu trúc ITO/MEH-PPV/Al

Sau khi tạo màng MEH-PPV và khảo sát các tính chất của màng như hấp thụ, phát quang và đặc tuyến dòng thế, OLED cấu trúc Al/MEH-PPV/ITO đã được chế tạo để khảo sát ảnh hưởng của các điều kiện môi trường lên tính chất điện phát quang của linh kiện. Phép đo được thực hiện trên linh kiện mới chế tạo và chưa đóng vỏ.

Đặc tuyến dòng thế và điện phát quang của tổ hợp trên sau 5 lần đo (mỗi lần đo cách nhau 30 phút) trong môi trường không khí được trình bày trên Hình 3.13. Trong lần đo đầu tiên, điện thế kích của điốt (đặc trưng I-V) khoảng 2V, trong khi thế mở phát quang khoảng 3,5V. Cường độ điện phát quang đạt giá trị bão hòa tại điện thế 7V và sau đó giảm dần [Dinh et al, 2003]. Ở những lần đo sau, cường độ dòng điện qua điốt cũng như cường độ điện phát quang suy giảm rất nhanh trong khi điện thế kích và thế mở phát quang lại tăng theo thời gian. Hiện tượng này chứng tỏ MEH-PPV rất nhạy với tác động của môi trường. Mặt khác, điện thế kích và thế mở phát quang khá thấp đối với vật liệu hữu cơ, cho thấy MEH-PPV là vật liệu thích hợp trong các ứng dụng hiển thị.

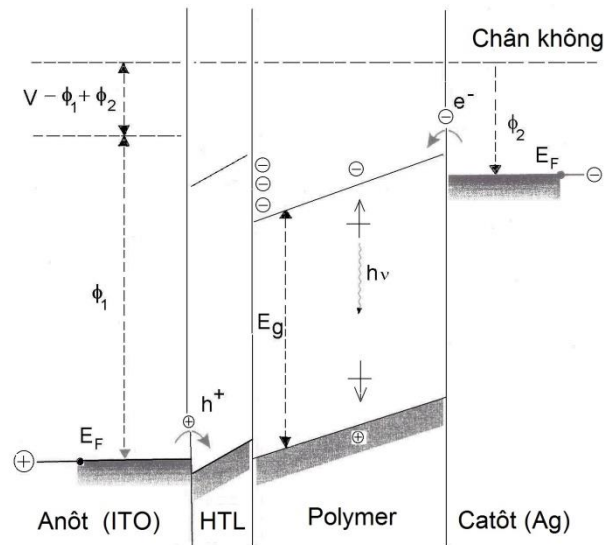


Hình 3.13. Đặc tuyến I-V (a) và EL-V (b) của Al/MEH-PPV/ITO thay đổi sau 5 lần đo trong buồng cách li, khoảng thời gian mỗi lần đo cách nhau 30 phút. Số trên hình là thứ tự lần đo [Dinh et al, 2003].

3.2.3. OLED cấu trúc ITO/PVK/MEH-PPV/Ag

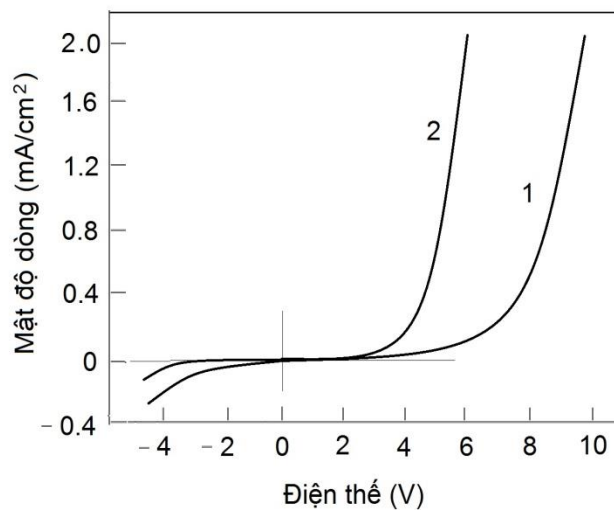
OLED đa lớp polymer cấu trúc ITO/PVK/MEH-PPV/Ag là linh kiện có thêm PVK, lớp truyền lỗ trống (HTL), kí hiệu là MEDP. Sơ đồ năng lượng tại các lớp

chuyển tiếp của linh kiện này được mô tả trong Hình 3.14. Sự có mặt của lớp truyền lỗ trống PVK làm tăng mật độ lỗ trống phun vào lớp MEH-PPV [Dekker, 1998].



Hình 3.14. Giải đồ năng lượng trên các lớp chuyển tiếp trong linh kiện MEDP

Ảnh hưởng của lớp PVK lên đặc tuyến I-V của OLED được thể hiện khi khảo sát đặc trưng I-V của hai linh kiện ITO/PVK/MEH-PPV/Ag và ITO/MEH-PPV/Ag (Hình 3.15).



Hình 3.15. Đặc tuyến I-V của linh kiện đơn lớp polymer ITO/MEH-PPV/Ag (1) và có thêm lớp HTL - ITO/PVK/MEH-PPV/Ag (2).[Dinh et al., 2004]

Khi có lớp PVK vào giữa ITO và MEH-PPV, điện thế mở của linh kiện giảm xuống. Đối với linh kiện có lớp truyền lỗ trống PVK, điện thế này vào khoảng 12,5V

so với điện thế 17,2V của linh kiện không chứa PVK (ITO/MEH-PPV/Ag). Điện thế kích các linh kiện khá cao có thể là do lớp MEH-PPV còn khá dày. Việc giảm thế kích khi có mặt lớp truyền lỗ trống là do rào thế giữa ITO và polymer được giảm. Sử dụng công thức Tsutsui và Saito, có thể tính hiệu suất điện phát quang của OLED [Tsutsui & Saito, 1993]:

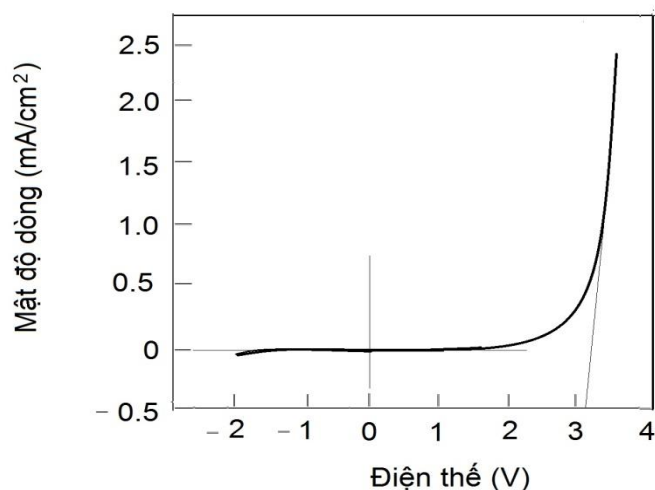
$$\eta_{\phi} = \gamma \cdot \eta_r \cdot \phi_f \quad (3.1)$$

trong đó γ - thừa số phun điện tích kép. γ phụ thuộc vào quá trình phun hạt tải và đạt giá trị lớn nhất khi số điện tử phun vào lớp phát quang cân bằng với số lỗ trống phun vào lớp này, η_r là hiệu suất hình thành singlet exciton từ polaron âm và polaron dương, ϕ_f là hiệu suất quang phát quang lượng tử. Qua đó hiệu suất của các linh kiện ITO/MEH-PPV/Ag và ITO/PVK/MEH-PPV/Ag lần lượt xác định được là 1,2% và 1,5%. Sự gia tăng hiệu suất phát quang khi có mặt lớp truyền lỗ trống có thể do điều kiện phun hạt tải tốt vào lớp phát quang cũng như giảm được các hiện tượng dập tắt hạt tải so với linh kiện thiếu lớp PVK (ITO/MEH-PPV/Ag) [Dinh et al, 2009].

3.2.4. OLED cấu trúc ITO/PVK/MEH-PPV/Alq3/LiF/Al

Màng LiF cực mỏng (0.5 nm đến 1.0 nm) được bốc bay lên Alq3 trước khi phủ màng nhôm. Khi có mặt LiF sẽ tạo một tiếp xúc nông Al/LiFAlq3 thay cho Al/Alq3 trước đây. Tiếp xúc này làm giảm công thoát của Al, do đó làm tăng mật độ điện tử phun từ Al vào Alq3 (lớp ETL) [Dinh et al., 2004 (IWPA-2004)]. Hình 3.17 là đặc tuyến I-V của OLED có đầy đủ các lớp polymer, từ HTL, EML đến ETL (ITO/PVK/MEH-PPV/Alq3/LiF/Al), kí hiệu là MEDF.

Từ Hình 3.16 có thể thấy trên đặc tuyến I-V của linh kiện MEPPF điện thế mở của linh kiện chỉ khoảng 3,2 V, thấp hơn hẳn so với linh kiện đơn lớp polymer và cả linh kiện hai lớp polymer (MEDP). Hơn nữa độ dốc của đặc tuyến I-V rất lớn và mật độ dòng ngược, dòng gây ra bởi các hạt tải không tạo ra phát quang đã được triệt tiêu, kết quả này phù hợp công bố trong [Dinh et al., 2003 ; Dinh et al., 2004 (IWPA-2004)]. Điều này chứng tỏ sự phun và truyền hạt tải từ hai điện cực trái dấu vào trong lớp phát quang đã diễn ra cân bằng. Số lượng exciton singlet hình thành trong lớp này đạt được giá trị cao nhất.



Hình 3.16. Đặc trưng I-V của linh kiện MEDF.

3.3. OLED với lớp phát quang pha tạp chất

Trong OLEDs hạt tải được định xứ trong phân tử và vận chuyển điện tích theo kiểu quá trình “nhảy cóc”. Độ linh động của hạt tải được xác định bởi sự truyền hạt tải giữa các vị trí (nút) nhảy. Độ linh động thường tuân theo đặc trưng Poole-Frenkel characteristic [Walker et al., 2002]. Bằng cách kiểm soát khoảng cách giữa các nút nhảy, độ linh động hạt tải có thể điều chỉnh [Zhang et al., 2006]. Tại trạng thái cân bằng, các hạt tải hầu hết chiếm các trạng thái đuôi sâu của phân bố mật độ trạng thái (density-of-states -DOS) [Arkhipov, 2003]. Nhảy cóc hạt tải thường xảy ra qua trạng thái nông hơn [Monroe, 1985; Arkhipov et al., 2003 (Appl.Phys.Lett.)]. Điều này cho thấy mật độ trạng thái có thể tác động lên độ linh động của hạt tải. Hơn nữa, tạp chất trong OLED cũng hoạt động như tâm bẫy nông, chúng bẫy hạt tải và làm thay đổi mật độ hạt tải. Bẫy hạt tải là cơ chế phát quang chính trong hệ hữu cơ pha tạp [Uchida et al., 1999]. Điều này cũng cho thấy độ linh động của hạt tải trong OLED phụ thuộc mạnh vào mật độ hạt tải. Mặc dù cho tới nay hiệu suất của OLED pha tạp đã được cải thiện đáng kể, động lực học hạt tải vẫn chưa được giải thích rõ ràng [Shoustikov et al., 1998; Bassler, 1993; Chen & Ma, 2004; Moon et al., 2004]. Để nâng cao hiệu suất và thời gian phục vụ của OLED, vận chuyển hạt tải cũng như động lực học tái hợp hạt tải của OLED pha tạp rất cần phải được nghiên cứu kỹ. Sự phụ thuộc của tính chất truyền hạt tải và cơ chế phát quang vào nồng độ tạp chất trong lớp EML được trình bày trong [Feng & Wang, 2010]. Trong các mẫu pha tạp yếu, kết quả nghiên cứu cho thấy độ linh động của hạt tải càng lớn thì hiệu suất hoạt động của linh kiện càng cao. Điều này chứng tỏ các nguyên tử tạp chất đã tạo nên các nút nhảy bổ sung và làm ngắn khoảng cách nhảy. Tại nồng độ tạp cao lên, các nguyên tử tạp chất có

khuynh hướng kết tập lại, sự kết tập này làm cho suy giảm hoạt động của linh kiện. Hơn nữa tốc độ tan đã quan sát được cũng như hiệu suất huỳnh quang của các OLED pha tạp có thể sử dụng để xác định tốc độ tan đã phát xạ và không phát xạ. Theo khuynh hướng này thì các mẫu pha tạp nhẹ thể hiện hiệu suất huỳnh quang tốt hơn tại điện thế áp đặt cao hơn, trong khi các mẫu pha tạp mạnh cho thấy hiệu suất huỳnh quang kém đi thậm chí hoạt động tại điện thế áp đặt thấp. Nghiên cứu động lực học tái hợp hạt tải có thể ứng dụng để giải thích các đặc trưng và hiệu suất hoạt động linh kiện OLED pha tạp.

3.3.1. Cấu trúc mẫu đo và quá trình thực nghiệm

Các OLED được chế tạo bằng phương pháp lắng đọng chân không các vật liệu hữu cơ trên đế thủy tinh phủ lớp dẫn điện trong suốt ITO (Indium Tin Oxide), với tốc độ lắng đọng 1-2 Å/s, trong chân không áp suất 10^{-4} Pa. Cấu trúc linh kiện là:

ITO/HIL/HTL/EML/ETL/LiF/Al

trong đó: ITO đóng vai trò anốt trong suốt

HIL và HTL – lớp tiêm và truyền lỗ trống, sử dụng N, N'-

bis(naphthalen-1-yl)-N, N'-bis(phenyl) benzidine (kí hiệu là NPB) tổng chiều dày 55 nm.

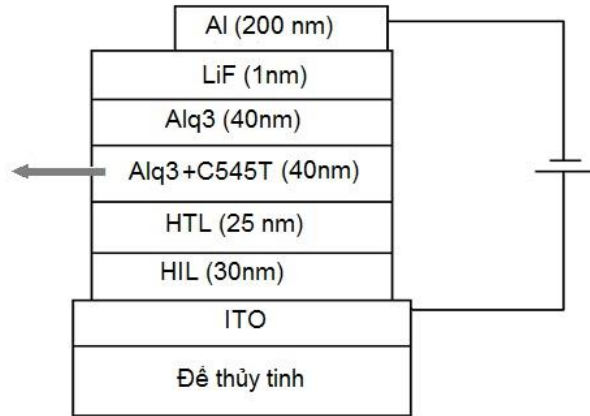
EML – Lớp phát quang là chất tris(8-quinolinolato)-aluminum (kí hiệu Alq3) + tạp chất 10-(2-benzothiazolyl)-1, 1, 7, 7-tetramethyl-2, 3, 6, 7-tetrahydro-1H, 5H, 11H-benzo[1]pyrano[6, 7, 8-i j] quinolizin-11-one (kí hiệu là C545T) dày 40 nm

ETL – Lớp truyền điện tử, sử dụng Alq3 dày 40nm

LiF(dày1nm) – Tạo ra tiếp xúc nông

Al (dày 200nm) – Catốt

Tạp chất C545T pha trong Alq3 với hàm lượng 1%, 3% và 7%, diện tích hoạt động của linh kiện là 9 mm². Linh kiện này được gọi là OLED pha tạp. Để so sánh, OLED không pha tạp (linh kiện có đủ các lớp trên, trừ lớp Alq3 pha C545T) cũng được chế tạo. Hình 3.17 minh họa cấu trúc đa lớp của OLED pha tạp.



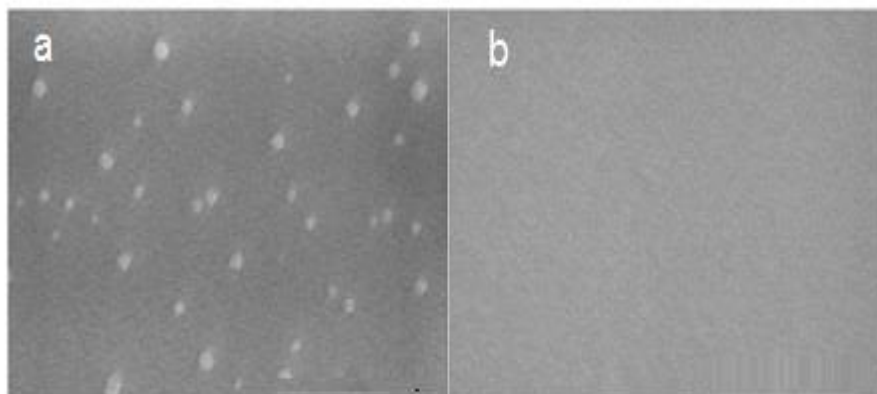
Hình 3.17. Cấu trúc mẫu OLED pha tạp

Hình thái học bề mặt của các lớp cũng được khảo sát bằng SEM (Hitachi Model S-4300N) với điện thế 5kV. Phổ điện phát quang (EL) được đo trên máy quang phổ kế huỳnh quang Hitachi – 4500 với nguồn kích thích laser. Đặc tuyến dòng thế (I-V) và điện dung – điện thế (C-V) được đo lần lượt trên thiết bị phân tích thông số bán dẫn Agilent 4145B và máy đo LCR (Agilent 4284). Để đo điện phát quang thời gian ngắn, một máy phát xung Agilent 8114A 100 V/2 được sử dụng để phát xung thế vuông áp đặt trên OLED. Tần số lặp lại và độ rộng của xung, tương ứng là 1 kHz và 5 μ s. Lỗi ra của ánh sáng (OLED phát quang) được thu nhận bởi photo-điôt silic thiên áp nhanh (Electro-Optics Technology Inc., model: ET-2020), hoạt động trực tiếp trên bề mặt của linh kiện. Thời gian vận chuyển là hàm của cả thời gian đòi hỏi để nạp linh kiện (hàm của RC) và độ linh động hạt tải [Hosokawa et al., 1992]. Để giảm ảnh hưởng của thời gian nạp linh kiện, yếu tố hằng số thời gian RC của linh kiện cần được kiểm soát kỹ càng, điện dung đo tối đa (C) của linh kiện điện phát quang chỉ vào khoảng 6 nF. Điện trở toàn mạch của linh kiện được khống chế vào khoảng 10 Ω . Vì thế hằng số thời gian RC được đánh giá nhỏ hơn 60 ns và độ rộng của xung được lựa chọn lớn hơn thời gian nạp của linh kiện [Moon et al., 2004; Klenkler et al., 2006]. Tín hiệu điện phát quang phát ra được ghi bởi máy đo đầu ra trung bình trên điện trở 50 Ω của dao động kế số (Agilent Model DSO 6052A, 500 MHz/4Gs/s. Dao động kí được khởi động bởi máy phát xung nêu trên. Tất cả các phép đo được tiến hành trong điều kiện khô và nhiệt độ phòng (RT).

3.3.2. Hình thái học và phổ điện phát quang

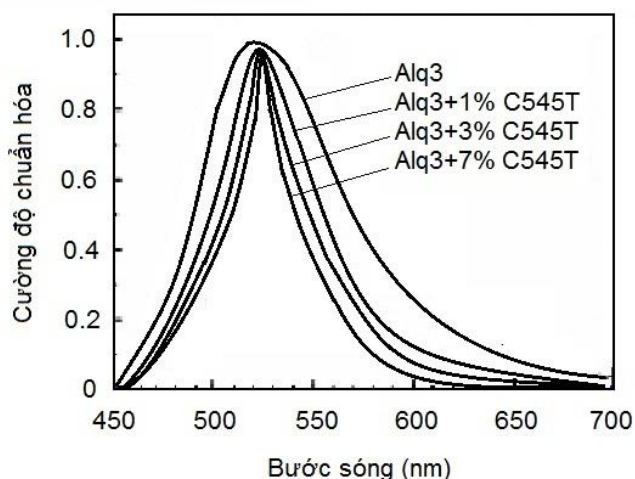
Hình 3.18a 3.18b lần lượt là ảnh SEM của mẫu 1% và 3% C545T pha trong Alq3. Hình thái học của mẫu pha 1% C545T cho thấy tính đồng nhất, màng có độ mịn cao

hơn, trong khi mẫu pha 3% C545T thể hiện sự kết tụ tạp chất. Điều này cho thấy khuynh hướng tăng độ kết tụ khi tiếp tục tăng hàm lượng tạp chất trong Alq3.



Hình 3.18. Ảnh SEM của màng Alq3 pha 1% (a) và 3% (b) C545T [Feng & Wang, 2010].

Hình 3.19 là phổ điện phát quang (chuẩn hóa) của các mẫu OLED pha tạp C545T 1%, 3% và 7% và mẫu OLED không pha tạp. Dải phổ EL của mẫu pha tạp hẹp hơn hẳn so với mẫu không được pha tạp. Đây là một trong những ưu việt của OLED pha tạp trong khả năng pha trộn ba màu đỏ: xanh lá cây và xanh dương (RGB), để chế tạo OLED phát ánh sáng trắng (WOLED). Để hình thành trạng thái màu bão hòa, điều quan trọng là phải có được các màu thành phần RGB sạch nhất có thể. Hiện tượng tương tự cũng đã quan sát thấy đối với Alq3 pha trộn với 4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyran (viết tắt là DCM).

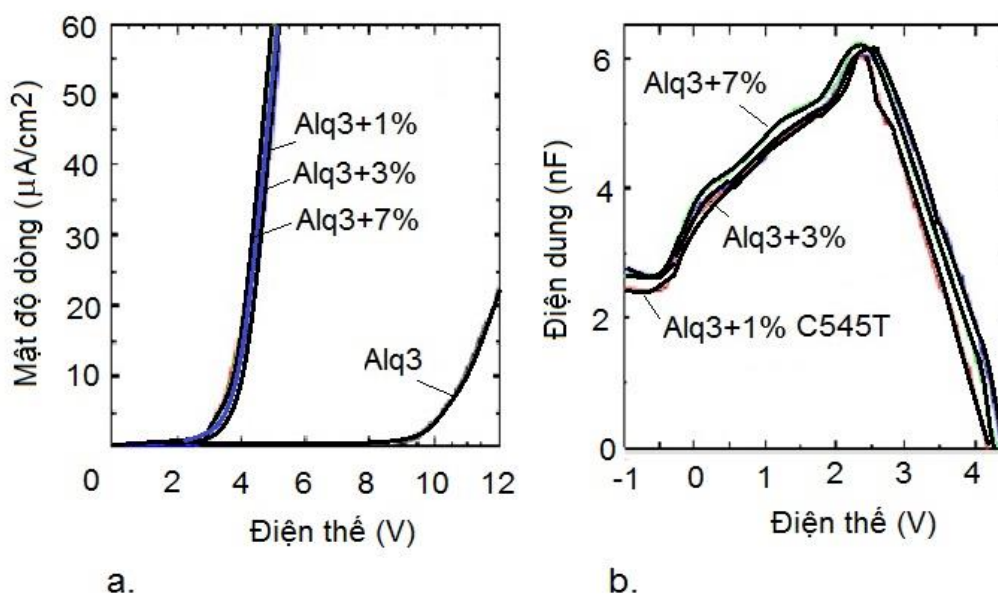


Hình 3.19. Phổ điện phát quang của OLED không pha tạp và pha C545T 1%, 3%, 7% trong lớp phát quang Alq3. Phép đo được thực hiện tại nhiệt độ phòng [Feng & Wang, 2010].

3.3.3. Đặc tuyến dòng thế và điện dung-điện thế

Hình 3.20a trình bày đồ thị mật độ dòng phụ thuộc điện thế áp đặt trên hai điện cực (I-V) của 4 mẫu linh kiện. So với linh kiện pha tạp, mẫu không pha tạp có đặc tuyến I-V kém hơn hẳn, đó là điện thế mở lớn hơn, độ dốc của đường cong I-V thấp. Điều này chứng tỏ tạp chất pha vào trong nền chất phát quang đã cải thiện đáng kể hiệu suất phát quang của OLED.

Tuy nhiên, nồng độ pha tạp tối ưu tùy thuộc vào bản chất của tạp và chất nền phát quang, trong trường hợp tạp là C545T và chất phát quang là Alq3 thì nồng độ tạp tối ưu vào khoảng 3% C545T.

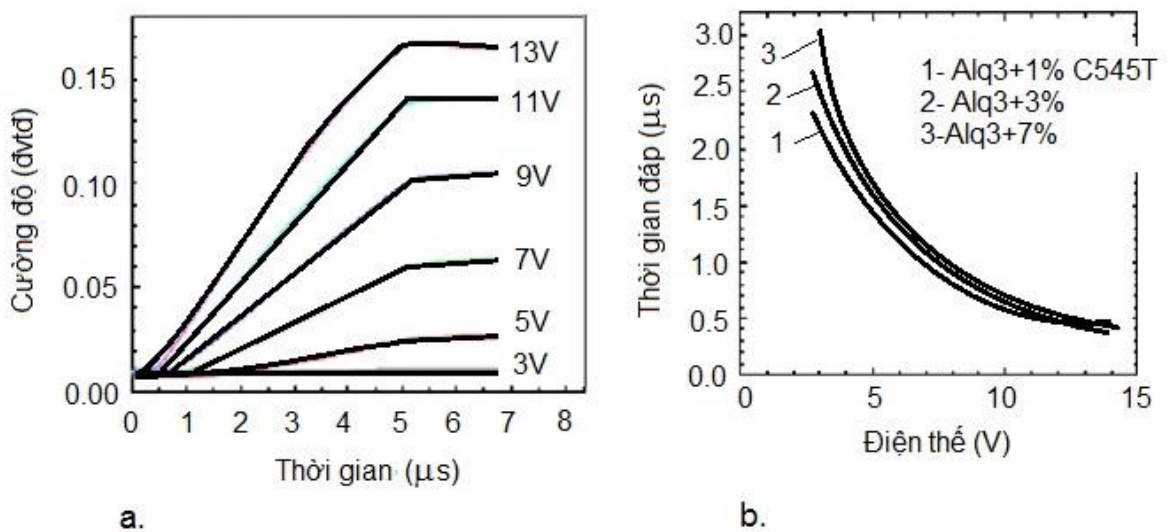


Hình 3.20. (a) Đặc tuyến dòng - thế (I-V) của mẫu không pha tạp và ba mẫu pha tạp; (b) Đặc tuyến điện dung – điện thế (C-V) đo tại tần số 10 Hz của ba mẫu pha tạp [Feng & Wang, 2010].

Hình 3.20b là đồ thị đặc tuyến điện dung-điện thế (C-V) đo tại tần số cố định 10 Hz. Tại điện thế âm không quan sát thấy sự khác biệt, vượt qua điệm 0V điện dung thay đổi mạnh theo chiều tăng của điện thế. Nhìn chung đối với ba nồng độ tạp chất đường cong C-V gần như nhau. Chúng đều có các điểm uốn và chuyển trạng thái trong khoảng điện thế 2,3V (đối với mẫu 1%), 2,38V (3%) và 2,6V (7%). Khi tạp chất tăng lên nữa thì hiện tượng kết tụ tạp sẽ xảy ra, sinh ra hiệu ứng dập tắt nồng độ, làm giảm hiệu suất phát quang của OLED.

3.3.4. Truyền hạt tải và động lực học tái hợp hạt tải

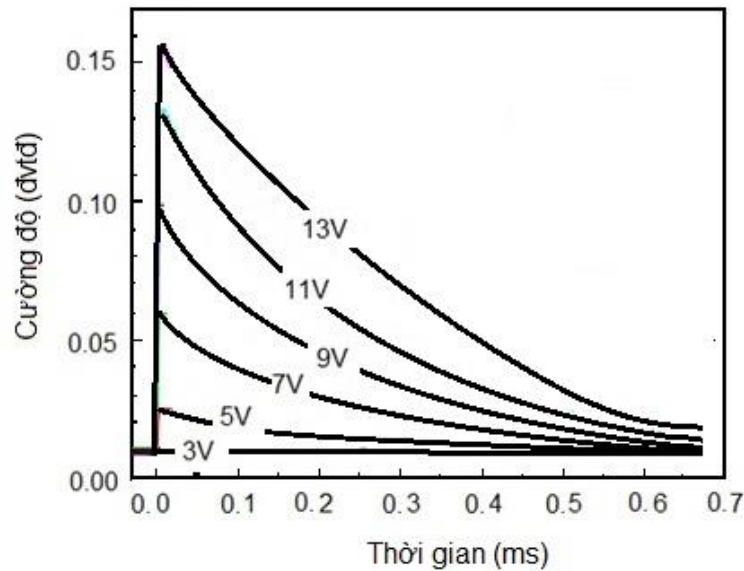
Tính chất động lực học của điện phát quang dưới tác dụng của kích thích xung ngắn của điện trường cho biết thông tin quan trọng về hành vi vận chuyển hạt tải và các cơ chế hoạt động bên trong của OLEDs. Thời gian đáp được xác định bởi đại lượng trễ thời gian (t_a) giữa xung vuông ngắn tác động lên linh kiện và sự xuất hiện đầu tiên của tín hiệu phổ điện huỳnh quang [Brutting et al., 2002; Ichikawa, 2003]. Khởi điểm phổ EL được xác định bởi thời gian mà tại thời điểm đó hạt tải trái dấu được tiêm vào từ hai điện cực của OLED. Thời gian sau khi EL đạt trạng thái bão hòa là khoảng thời gian mà tại đó phân bố điện tử và lỗ trống đã được xâm nhập vào sâu bên trong chất phát quang. Phân bố thời gian của điện phát quang tại điểm kết thúc của xung điện thể phản ánh sự suy yếu của nguồn hạt tải hình thành và bơm vào trước đó. Hình 3.21a cho thấy huỳnh quang nhất thời là hàm của thời gian tại các điện thế phân cực từ 3 đến 13 V đối với mẫu pha tạp 1% C545T trong Alq3. Theo chiều tăng của điện thế, thời gian trễ ngắn dần và tốc độ tăng cường độ EL lớn hơn. Điều này chứng tỏ thời gian đáp trở nên nhanh hơn và độ linh động của hạt tải lớn hơn.



Hình 3.21. (a) Phụ thuộc của cường độ huỳnh quang nhất thời vào thời gian đối với điện thế áp đặt khác nhau, đo trên mẫu pha tạp 1% C545T. (b) Thời gian đáp phụ thuộc điện thế phân cực đo trên ba mẫu pha tạp [Feng & Wang, 2010].

Thời gian đáp là hàm của điện thế phân cực đối với ba mẫu OLED pha tạp được trình bày trên Hình 3.21b. Tại điện thế thấp ($< 5V$), thời gian đáp tăng theo chiều tăng của nồng độ tạp chất. Trong mẫu pha tạp mạnh nhiều hạt tải bị bắt và do đó EL bị dập tắt bởi các kết tụ của tạp chất. Điều này làm giảm độ linh động của hạt tải và giảm vùng phủ hàm sóng điện tử-lỗ trống. Do đó thời gian đáp trở nên lớn hơn. Mặt

khác với điện thế cao ($> 8V$), hạt tải có độ linh động cao hơn dọc theo nút nhảy, nên các hạt tải có thể không bị dập tắt tại các vùng kết tụ tạp. Vì thế thời gian đáp hồi như không phụ thuộc vào nồng độ pha tạp. Thời gian đáp ở dải điện thế lớn hơn 12V trở nên không thay đổi chứng tỏ độ linh động của hạt tải đạt giá trị bão hòa ổn định. Trên Hình 3.22 là các đường cong phụ thuộc độ suy giảm huỳnh quang phụ thuộc thời gian tại các điện thế khác nhau của mẫu pha tạp 1% C545T.

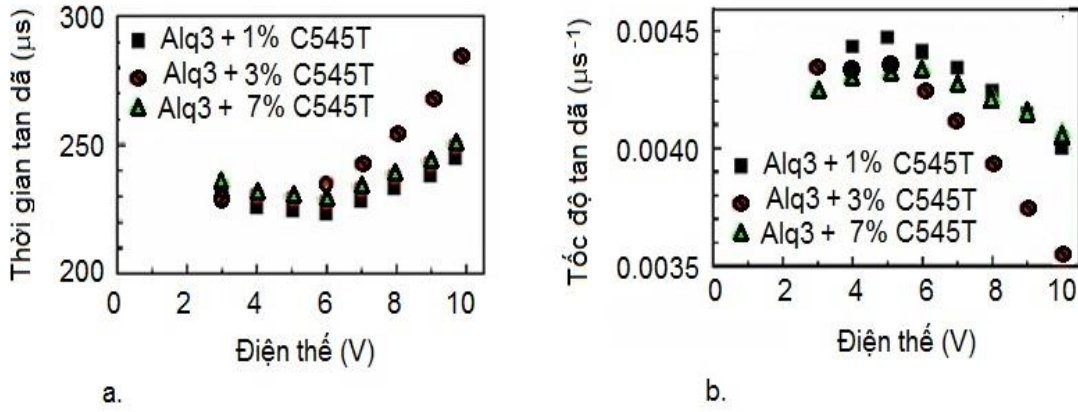


Hình 3.22. Đường cong phụ thuộc của cường độ huỳnh quang vào thời gian tại các điện thế từ 3V đến 13V, đo trên mẫu pha tạp 1% C545T tại nhiệt độ phòng [Feng & Wang, 2010].

Suy giảm huỳnh quang có thể chuẩn theo hàm mũ để nhận được thời gian tan đã. Trên Hình 3.23a là đồ thị của thời gian tan đã phụ thuộc điện thế đối với ba linh kiện pha tạp 1%, 3% và 7% C545T trong Alq3. Tốc độ tan đã ($k = 1/\tau$), giá trị nghịch đảo của thời gian tan đã (τ), phụ thuộc điện thế trình bày trên Hình 3.23b. Tốc độ tan đã lúc đầu tăng, sau đó giảm theo chiều tăng của điện thế. Nhận thấy rằng, tốc độ tan đã đo được là tổng của tốc độ tan đã phát quang và không phát quang, theo công thức [Zang et al., 2008]:

$$k = k_r + k_{nr} = \frac{1}{\tau} \quad (3.2)$$

trong đó k_r , k_{nr} , và k lần lượt là tốc độ tan đã phát quang, không phát quang và tan đã tổng. Tại điện thế nhất định ($> 5V$), tốc độ tan đã thấp thiên về sự đóng góp của tốc độ tan đã không phát quang.



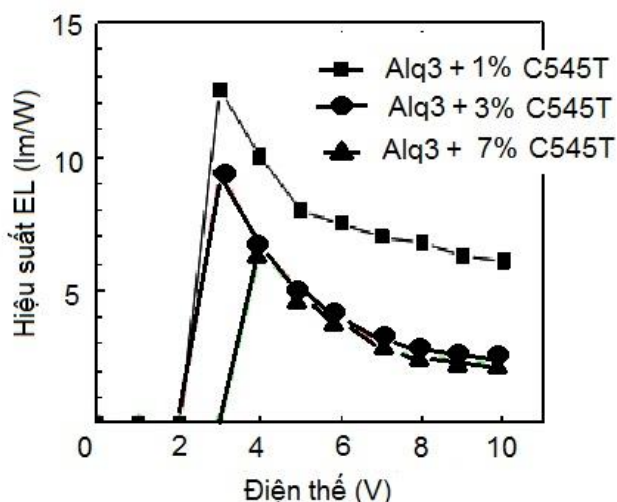
Hình 3.23. Thời gian tan đã (a) cũng như tốc độ tan đã (b) đều là hàm của điện thế đối với ba mẫu OLED pha tạp [Feng & Wang, 2010].

Hình 3.24 là đồ thị phụ thuộc của hiệu suất phát quang vào điện thế của ba mẫu pha tạp. Hiệu suất phát quang thể hiện một bước nhảy vọt, sau đó giảm dần theo choeeuf tăng của mật độ dòng. Hiện tượng này thường được quan sát thấy trong OLED và đã nói đến trong công trình [Zang et al., 2008; Cocchi 2004], được giải thích theo cơ chế sau: (i) hủy singlet-singlet và singlet-nhiệt [Uchida et al., 1999], (ii) hủy exciton-exciton, (iii) dập tắt excitons bởi các hạt tải và (iv) hòa tan exciton trường vào cặp điện tử-lỗ trống [Shoustikov et al., 1998]. Nhận thấy, mẫu pha 1% C545T cho hiệu suất phát quang cao hơn cả (Hình 3.24). Điều này cho thấy, với lượng pha tạp nhỏ hiệu suất lượng tử đã được cải thiện tốt nhất. Khi lượng tạp chất vượt quá ngưỡng nào đó các nguyên tử tạp có thể bị kết tụ, làm già hóa linh kiện nhận hơn. Thời gian đáp cũng liên quan đến hiệu suất phát quang, chúng tương quan nhau. Thời gian ngắn hơn có thể là do độ linh động hạt tải lớn hơn và vùng phủ hàm sóng điện tử-lỗ trống được mở rộng hơn. Điều đó làm cho hiệu suất huỳnh quang tăng lên.

Như trên Hình 3.24, hiệu suất phát quang đã được chuẩn hóa theo hiệu suất phát quang maximum (tại 3V) của mẫu pha tạp 1% C545T để nhận hiệu suất lượng tử chuẩn hóa. Hiệu suất lượng tử nội (η) được xác định là tỉ số của số lượng tử ánh sáng phát ra từ bên trong linh kiện và số hạt tải xảy ra tái hợp (tan đã exciton). Do đó η được xác định bởi tốc độ tan đã phát quang trên tốc độ tan đã tổng [Arkhipov et al., 2003; Basler, 1993]. Tốc độ tan đã là số nghịch đảo của thời gian tan đã ($k = 1/\tau$). Cho nên, η được xác định bởi biểu thức:

$$\eta = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} = \frac{k_r}{k} \quad (3.3)$$

Hiệu suất η có thể được cải thiện khi tốc độ tan đã phát quang, κ_r , được nâng cao. Tái hợp phát quang đòi hỏi độ phủ không gian của hàm sóng điện tử-lỗ trống và κ_r sẽ bị giảm khi xảy ra hiệu ứng tách hạt tải (điều này ngược lại với pin mặt trời hữu cơ, khi mà rất cần tăng hiệu suất tách hạt tải). κ_r nằm trong khoảng μs^{-1} đến ns^{-1} khi cặp điện tử-lỗ trống được giam giữ trong một chuỗi đơn polymer kết hợp.



Hình 3.24. Hiệu suất phát quang và hiệu suất lượng tử chuẩn hóa là hàm của điện thế đối với ba OLED pha tạp [Feng & Wang, 2010].

Như vậy, để nâng cao hiệu suất của OLED có thể pha tạp chất trong lớp phát quang, thí dụ trong Alq3. Tuy nhiên hàm lượng pha tạp nhẹ tối ưu sẽ cho hiệu suất phát quang tốt nhất. Pha tạp vượt ngưỡng tối ưu sẽ dẫn đến hiện tượng dập tắt huỳnh quang bởi kết tụ các nguyên tử tạp.

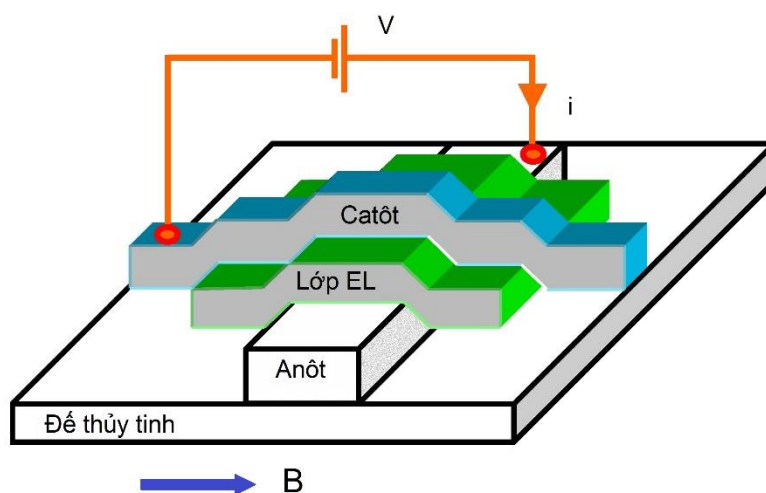
3.4. Hiệu ứng từ trở trong linh kiện OLED chế tạo từ PFO

Các chất bán dẫn hữu cơ /polymer kết hợp kiểu π được sử dụng để chế tạo nhiều linh kiện trong đó có OLED, pin mặt trời và transistor hiệu ứng trường [Dimitrakopoulos & Malenfant, 2002; Gundlach et al., 1997; Shtein et al., 2002]. Đối với các linh kiện quang điện tử hữu cơ các hiệu ứng liên quan đến spin và từ trường (MFE) được quan tâm nghiên cứu ngày càng tăng [Wohlgangen et al., 2001; Raju et al., 2003]. Các tác giả [Francis et al., 2004] đã phát hiện hiệu ứng từ trở trong OLED làm từ polymer và gọi tắt là từ trở hữu cơ (organic magnetoresistance - OMAR). Hiệu ứng OMAR cũng phát hiện thấy trong OLED làm từ các phân tử nhỏ [Mermer et al., 2005 (Sol.Stat.Com); Mermer et al., 2005 (Phys.Rev.)] và có thể ứng dụng trong cảm biến từ trường.

Điện phát quang trong bán dẫn hữu cơ sinh ra từ các exciton hình thành từ hai loại hạt tải tự do (tiêm vào từ anôt và catôt). Quang dẫn trong bán dẫn hữu cơ có được từ vận chuyển các hạt tải sinh ra bởi quá trình quang điện bên trong hoặc bên ngoài. Trong công trình [Sheng et al, 2006] các tác giả nghiên cứu hiệu ứng từ trường (MFE) trong linh kiện OLED làm từ polymer polyfluorene (PFO) sử dụng các phép đo độ dẫn điện, điện phát quang và quang dẫn.

3.4.1. Chuẩn bị mẫu OLED cho đo đạc

Cấu tạo của linh kiện gồm ba lớp, ở giữa là lớp hoạt tính hữu cơ, điện cực trên và dưới là màng dẫn điện trong suốt là ITO (anôt) và lớp mỏng Ca kết hợp với Al hoặc Au (catôt). Lớp giữa gồm polymer dẫn poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT) – sử dụng làm lớp HTL chế tạo bằng quay phủ li tâm với tốc độ quay 2000 v/ph lên trên ITO. Kế tiếp là lớp PFO cũng phủ bằng quay li tâm lên trên PEDOT với bề dày 150 nm từ dung dịch PFO trong chloroform. Diện tích của linh kiện $\approx 1\text{mm}^2$. Sơ đồ OLED dùng để khảo sát được trình bày trên Hình 3.25.



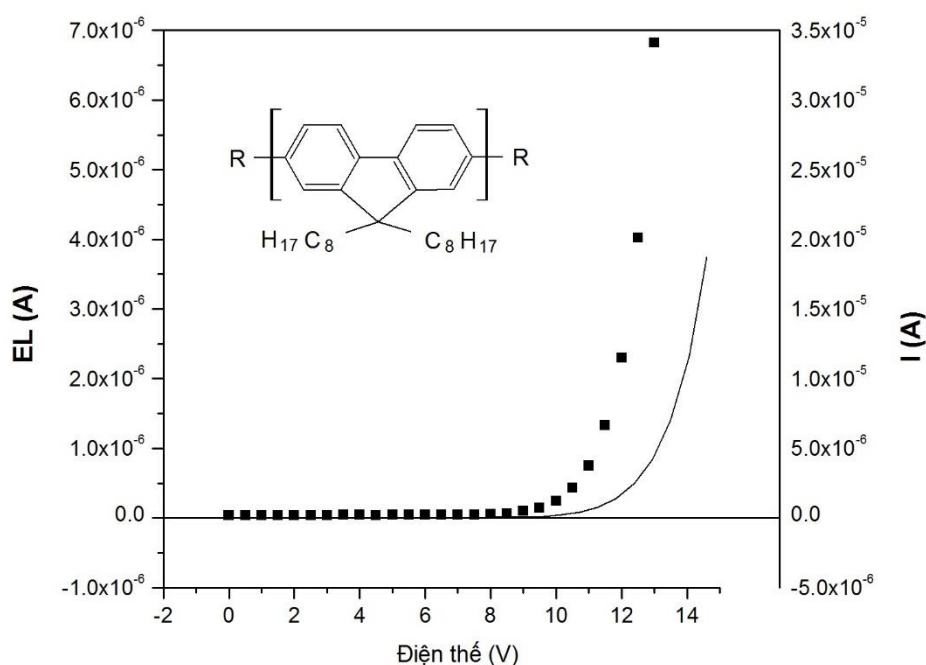
Hình 3.25. Sơ đồ OLED sử dụng trong thực nghiệm đo từ trở.

Mẫu được đặt trong bình chứa He lỏng giữa hai cực của từ trường điện không đổi. Tỉ số từ trở được xác định bởi đại lượng thay đổi dòng $\Delta I/I$ theo từ trường dưới điện thế phân cực không đổi. Tỉ số huỳnh quang từ xác định bởi đại lượng thay đổi trong điện phát quang (EL) nhờ ống nhân quang. Hiệu ứng từ trường lên tỉ số dòng quang

dẫn được xác định bởi đại lượng thay đổi dòng quang $\Delta PC/PC$ theo từ trường tại điện thế phân cực không đổi. Chùm tia cực tím (bước sóng 364nm, 357nm) từ laser ion Ar được sử dụng kích thích mẫu từ phía điện cực ITO.

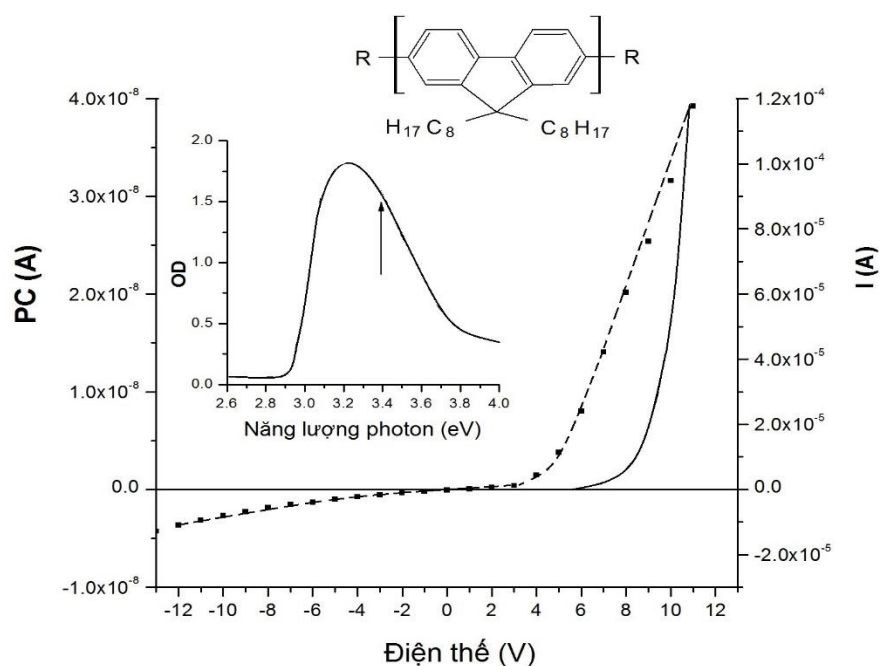
3.4.2. Kết quả đo

Hình 3.26 trình bày đặc tuyến dòng-thế (đường liền nét) và điện phát quang (các hình vuông đen) của linh kiện ITO/PEDOT/PFO/Ca. Hình gắn vào là cấu trúc phân tử của polymer PFO. Từ hình này có thể thấy đặc tuyến điện phát quang và dòng thế có hình dạng gần như nhau. Đặc tuyến I-V của OLED là phi tuyến và được giải thích bởi mô hình dòng tới hạn điện tích không gian do tồn tại bẫy hạt tải [Blom et al., 2000].



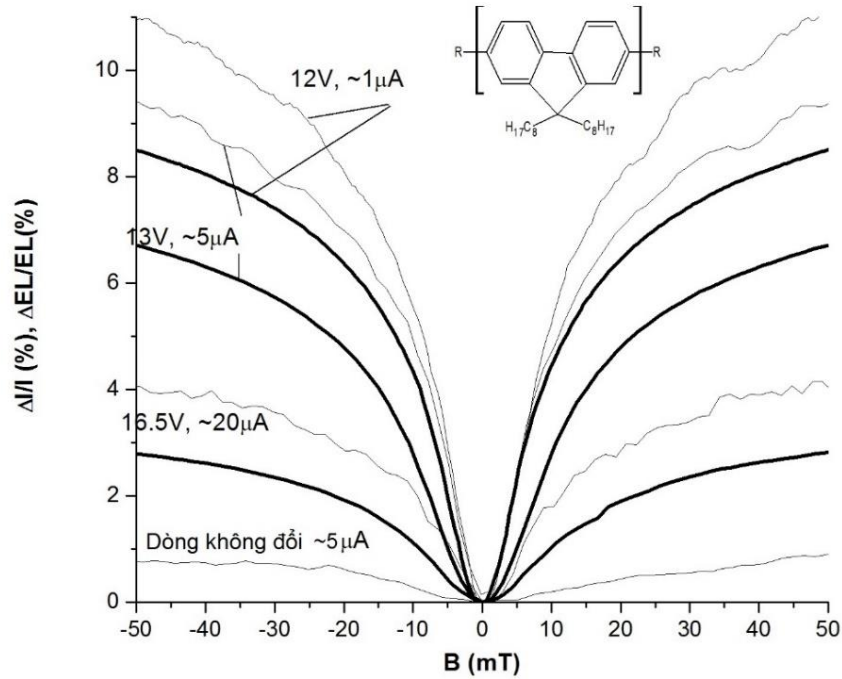
Hình 3.26. Đặc tuyến I-V (đường liền nét), EL-V (hình vuông đen) của linh kiện cấu trúc ITO/PEDOT/PFO ($\approx 150\text{nm}$)/Ca tại nhiệt độ phòng. [Sheng et al, 2006].

Hình 3.27 trình bày đặc tuyến I-V (đường liền nét) và quang phát quang (đường đứt nối vết đen) của linh kiện tương tự (PEDOT/PFO/Ca). Đồ thị gắn vào là phổ hấp thụ của linh kiện với mũi tên chỉ năng lượng photon kích thích khi đo quang phát quang. Hình 3.27 cho thấy linh kiện PFO hấp thụ hầu hết ánh sáng tới tại năng lượng photon kích thích (3.4eV) gần điện cực ITO. Hình này còn cho thấy dòng quang trong linh kiện PFO khi ITO phân cực âm nhỏ hơn hẳn khi ITO phân cực dương.



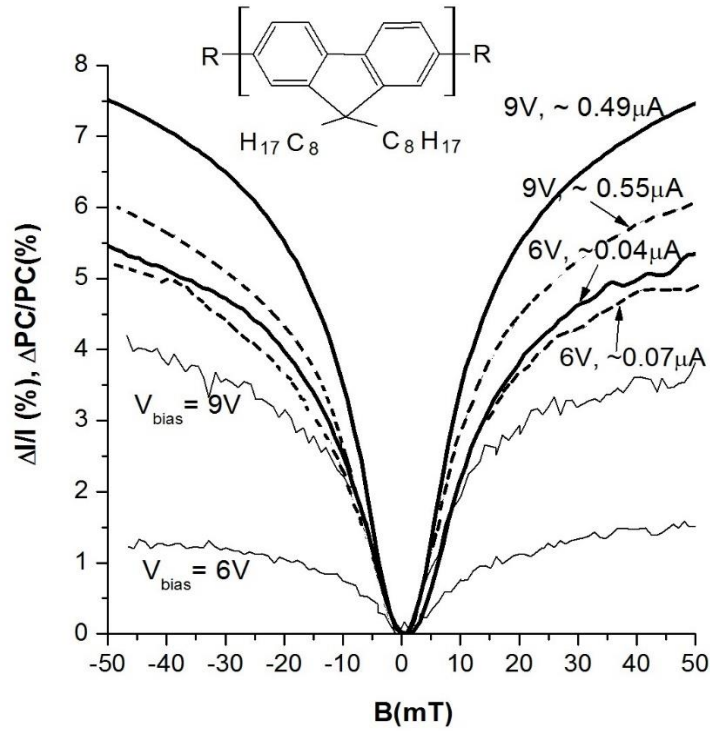
Hình 3.27. Đặc tuyến I-V (đường liền), PC-V (đường đứt) của linh kiện cấu trúc ITO/PEDOT/PFO ($\approx 150\text{nm}$)/Ca tại NDP. Đồ thị bên trong là phổ hấp thụ của linh kiện; mũi tên chỉ vị trí bước sóng sử dụng trong phép đo dòng quang dẫn [Sheng et al, 2006].

Hình 3.28 là đồ thị ảnh hưởng của MFE lên điện phát quang và lên dòng quang của linh kiện PFO. Phép đo MFE và dòng được thực hiện tại dòng không đổi. Hình này cho thấy tại nhiệt độ phòng cũng nhận được hiệu ứng từ trở và huỳnh quang từ trong linh kiện PFO là rất rõ. Cũng nhận thấy đại lượng huỳnh quang từ $\Delta EL/EL$ và từ trở $\Delta I/I$ có giá trị tương đương và hình dạng của chúng gần giống nhau. Điều này chứng tỏ hai hiệu ứng trên có cùng một nguồn gốc. Hình 3.29.



Hình 3.28. Hiệu ứng từ trường (MFE) lên dòng phát quang (đường đậm) và phổ EL (đường mảnh) trong linh kiện PEDOT/PFO (≈ 150 nm)/Ca đo tại các điện thế cố định khác nhau tại NDP [Sheng et al, 2006].

Hình 3.29 là đồ thị MFE phụ thuộc dòng (đường đậm nét), dòng khi phát quang (đường nét đứt), $\Delta I/I$, dòng quang, $\Delta PC/PC$, phụ thuộc điện thế phân cực (đường nét mảnh) khác nhau ở nhiệt độ phòng. $\Delta PC/PC$. Độ lớn của $\Delta PC/PC$ thấp hơn một chút so với $\Delta EL/EL$ và $\Delta I/I$. Các linh kiện đều thể hiện tan dãn chậm dưới tác dụng chiếu laser. Vì thế, $\Delta I/I$ trên Hình 3.29 nhỏ hơn một chút so với giá trị quan sát được trong OLED làm từ PFO.



Hình 3.29. Hiệu ứng từ trường (MFE) lên dòng phát quang (đường đậm), dòng sinh ra dưới tác động chiếu rọi (đường đứt) và dòng quang điện phụ thuộc điện thế (đường mảnh) trong linh kiện PEDOT/PFO (≈ 150 nm)/Ca đo tại nhiệt độ phòng [Sheng et al, 2006].

3.4.3. Phân tích ảnh hưởng của hiệu ứng từ trường

Vì các đại lượng $\Delta I/I$, $\Delta PC/PC$ và $\Delta EL/EL$ thể hiện sự phụ thuộc từ trường $\mathbf{B}$ có thể thấy chúng có chung một nguồn gốc. Các đại lượng I , PC và EL phụ thuộc vào mật độ và độ linh động của hạt tải. Đã biết mật độ dòng (J) xác định bằng công thức:

$$J = q(n\mu_n + p\mu_p)F \quad (3.4)$$

trong đó q là điện tích của điện tử, n và p là nồng độ hạt tải polaron âm và dương; μ_n và μ_p là độ linh động của chúng, F là điện trường. Tất cả các đại lượng này nhìn chung phụ thuộc vào vị trí, x .

Đại lượng điện phát quang (EL) xác định bởi biểu thức [Kalinowski, 1999]:

$$EL \propto \eta n \propto (\mu_n + \mu_p)pn \quad (3.5)$$

trong đó γ - hằng số tái hợp điện tử-lỗ trống thường được xác định bởi công thức tái hợp Langevin [Pope & Swenbers, 1999], $\gamma = q(\mu_p + \mu_n) / \epsilon \epsilon_0$.

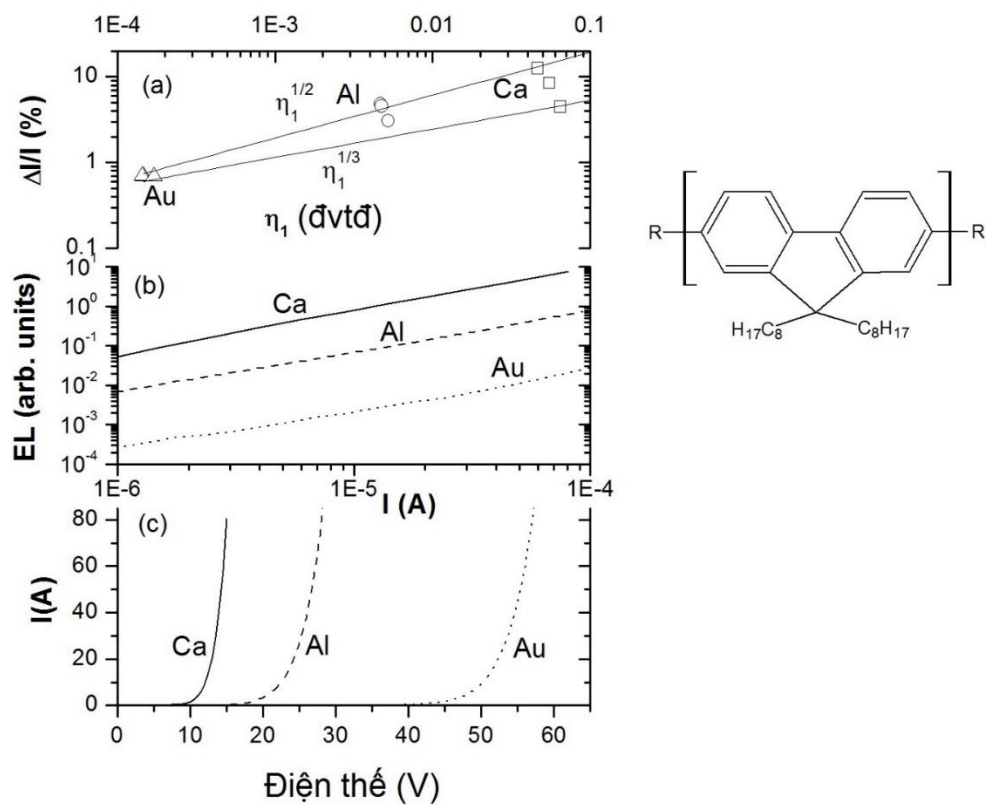
Mật độ dòng quang, J_{PC} , xác định bởi công thức:

$$J_{PC} = q(\Delta p \mu_p + \Delta n \mu_n) F \quad (3.6)$$

trong đó Δ phản ánh độ thay đổi trong mật độ hạt tải tạo ra bởi kích thích quang. Vì thế các phương trình từ (3.3) đến (3.6) cho thấy I , EL và PC đều phụ thuộc vào tổ hợp của mật độ và độ linh động của hạt tải. Do đó nhìn chung $\Delta I/I$, $\Delta EL/EL$ và $\Delta PC/PC$ đều do hiệu ứng MFE tác động lên mật độ và độ linh động hạt tải dẫn đến sự phức tạp trong phân tích thực nghiệm và xác định cơ chế sinh ra từ trở hữu cơ (OMAR).

Tuy nhiên, các kết quả nhận được trong [Sheng et al, 2006] cho thấy sự phụ thuộc vào nồng độ n và p của EL khác hẳn của I và PC . Vì hiệu ứng từ trường (MFE) cùng độ lớn đã nhận được trong tất cả ba thí nghiệm, có thể cho rằng MFE chủ yếu tác động lên độ linh động, hơn là lên mật độ hạt tải. Từ thực nghiệm nhận được: lượng exciton sinh ra trong OLED tỉ lệ thuận với nồng độ hạt tải phụ, trong khi mật độ dòng lại được xác định chủ yếu bởi các hạt tải chính. Ý tưởng này có thể hiện thực hóa trong linh kiện PFO sở hữu lỗ trống bằng cách chọn vật liệu catôt (điện cực trên) với đại lượng công thoát khác nhau. Trong khi hầu hết polymer là vật liệu tải lỗ trống, chế tạo và đo đặc linh kiện PFO sử dụng Ca, Al và Au làm vật liệu catôt.

Hình 3.30c trình bày đặc tuyến I-V, cường độ EL đo được là hàm của I (Hình 3.30b) và độ lớn $\Delta I/I$ là hàm của tỉ số exciton/hạt tải - η (Hình 3.30a). Tỉ số η được suy đoán ra từ số liệu trên đồ thị 6b, cho thấy độ lớn EL tính tại dòng như nhau trong linh kiện sử dụng catôt Ca lớn hơn một bậc so với linh kiện sử dụng Al, và gần ba bậc so với linh kiện sử dụng Au. Từ công trình của Friend [Friend et al., 1999] đã biết, sự khác biệt về công thoát của catôt và vùng dẫn của polymer trong trường hợp catôt Al và Au. Đó là độ lớn của η trong linh kiện sử dụng Al (Au) thấp hơn đến một (ba) bậc so với linh kiện sử dụng Ca làm catôt.



Hình 3.30. (a) Đường phụ thuộc $(\Delta I/I)$ vào η tại điện trường $B = 100\text{mT}$ đối với mẫu PEDOT/PFO ($d \approx 150\text{nm}$)/catốt Ca, Al, hay Au. (b) EL phụ thuộc vào dòng I và (c) đặc tuyến dòng thế (I - V). Các mẫu đều được đo tại nhiệt độ phòng [Sheng et al, 2006].

CHƯƠNG 4. VẬT LIỆU TỔ HỢP CẤU TRÚC NANÔ KHỐI VÀ LINH KIỆN OLED

4.1. Vật liệu và linh kiện từ tổ hợp cấu trúc nanô khối

Vật liệu tổ hợp màng mỏng cấu trúc nanô dạng khối là loại vật liệu trong đó các hạt nanô tinh thể được trộn vào trong polymer, tiếng Anh là “nanocrystals in polymer”. Để thuận tiện theo dõi, loại vật liệu tổ hợp khối này được kí hiệu là NIP. Màng mỏng NIP được chế tạo bằng phương pháp quay phủ li tâm lên đế ITO/thủy từ dung dịch polymer chứa hạt nanô tinh thể ôxit titan (nc-TiO₂). Bột nc-TiO₂ thương phẩm kích thước hạt từ 5 đến 35 nm được sử dụng để chế tạo tổ hợp NIP. Trong một số trường hợp bột nc-TiO₂ chế tạo và biến tính bề mặt trong phòng thí nghiệm cũng được sử dụng để trộn vào polymer dẫn [Chung et al., 2013].

Các lớp vật liệu tổ hợp nanô với các chức năng khác nhau sử dụng trong OLED được chế tạo và khảo sát cấu trúc, tính chất điện và quang là:

- Lớp truyền lỗ trống (HTL): Màng tổ hợp PVK với nc-TiO₂ (kí hiệu là POTH; màng tổ hợp PEDOT với nc-TiO₂ (PETH).
- Lớp truyền điện tử (ETL): Màng tổ hợp Alq₃ với lớp nc-LiF (AQLE).
- Lớp phát quang (EML): MEH-PPV với nc-TiO₂ (MPEL)

Đặc điểm hình thái học bề mặt của màng tổ hợp, các đặc trưng liên kết giữa các hạt nanô TiO₂ với polymer trong các mẫu tổ hợp, tính chất phát quang, cơ chế phân ly, truyền điện tích và năng lượng qua các biên tiếp xúc polymer/nanô, mối liên quan đến hiệu ứng dập tắt quang phát quang hay nâng cao hiệu suất cho OLED được trình bày chi tiết trong chương này.

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 cho phép ánh sáng đi ra ngoài linh kiện OLED. Các OLED tổ hợp kiểu NIP được chế tạo và khảo sát đặc trưng dòng thế (I-V) nhằm tìm ra các thông số của linh kiện cho hiệu suất cao nhất. Ảnh hưởng của tốc độ quay phủ li tâm, kích thước hạt nanô, nhiệt độ hoạt động của môi trường, thời gian hoạt động lên đặc trưng I-V, hiệu suất linh kiện cũng được nghiên cứu trên các OLED sử dụng tổ hợp NIP.

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

Cấu trúc của một OLED đơn giản nhất là linh kiện đơn lớp polymer kẹp giữa anốt trong suốt ITO và catốt. So với bán dẫn vô cơ, polymer dẫn điện thường không có độ bền nhiệt cao như bán dẫn vô cơ. Hơn nữa, khi được sử dụng làm lớp phát quang trong linh kiện quang điện tử hữu cơ như OLED, lớp polymer này rất dễ bị tác động bởi các ion kim loại (như In) khuếch tán từ anốt ITO vào lớp phát quang, làm giảm thời gian hoạt động của linh kiện [Jiang et al., 2008]. Một trong những biện pháp khắc phục nhược điểm trên là bổ sung lớp polymer vào giữa ITO và lớp polymer phát quang với vai trò làm lớp truyền lỗ trống, thí dụ PEDOT hay PVK. Các lớp này nhờ có những ưu điểm như dễ tạo màng, độ dẫn cao, độ truyền qua cao trong vùng khả kiến, khá bền trong môi trường hoạt động, v.v... [Ouyang et al., 2004]. Tuy nhiên, polymer truyền lỗ trống thuần khiết có một số nhược điểm là 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, v.v...

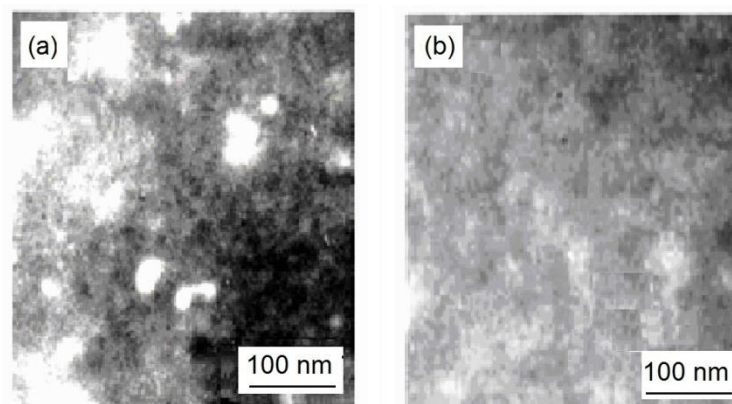
Nhằm giảm thiểu các nhược điểm nêu trên, màng tổ hợp polymer truyền lỗ trống nanô được sử dụng thay thế cho màng polymer truyền lỗ trống thuần khiết. Màng tổ hợp PEDOT với ống các bon nanô [Zhang et al., 2001] hay với các hạt nanô kim loại Ni, Cu, NiO đã được chế tạo [Muktha et al., 2007]. Các nghiên cứu đã cho thấy lựa chọn chất vô cơ với hàm lượng phù hợp có thể nâng cao hiệu suất phát quang của linh kiện. Trong quá trình nghiên cứu vật liệu tổ hợp cho OLED chúng tôi đã lựa chọn PVK và PEDOT trộn với các hạt nanô TiO_2 - loại tổ hợp NIP chưa được nghiên cứu nhiều.

a. Màng tổ hợp PVK + nc- TiO_2

Bột nanô TiO_2 (5 đến 35 nm) được trộn vào dung dịch polymer PVK thuần khiết theo tỷ lệ phần trăm khối lượng của TiO_2 trong tổ hợp là 30%. Dung dịch PVK và tổ hợp POTH được phủ bằng kỹ thuật quay li tâm (spin-coating) lên đế thủy tinh và ITO/thủy tinh với tốc độ quay 1500 v/ph trong 1 phút. Mẫu được ủ chân không tại 180 °C, trong 1 giờ để làm bay hơi hoàn toàn các dung môi hữu cơ. Chiều dày màng PVK thuần khiết và tổ hợp POTH được khống chế trong khoảng 100 nm (tốc độ quay phủ là 1500 v/ph).

Bề mặt của màng PVK và POTH được khảo sát bằng phương pháp FE-SEM (Hình 4.1) để quan sát kích thước và phân bố của các hạt nanô TiO_2 trong tổ hợp. Sự phân bố của các hạt nanô TiO_2 trong màng tổ hợp là khá đồng đều. Màng PVK thuần khiết có nhiều lỗ hổng, vết nứt kích thước đến vài chục nanomet. Đó là những tâm

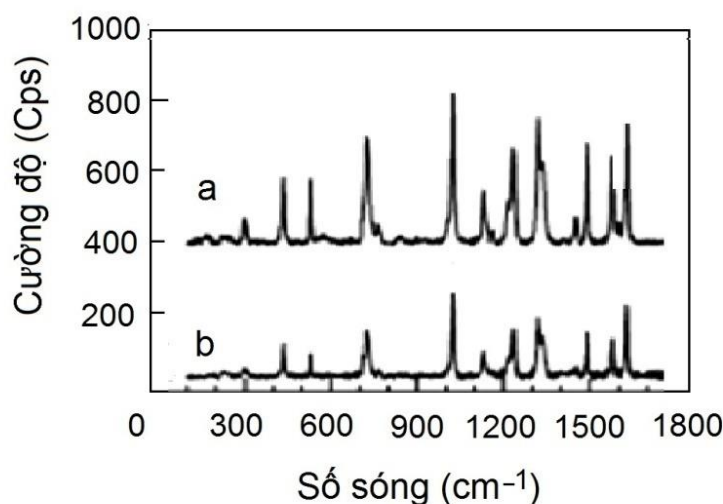
bấy hạt tải rất lớn. Sự có mặt của các hạt nc-TiO₂ đã hạn chế các lỗ hổng và vết nứt là do khi quay phủ li tâm các hạt nc-TiO₂ trong dung dịch đã văng mạnh và cắm chặt vào polymer.



Hình 4.1. Ảnh SEM của màng PVK (a) và POTH (30 %.wt nc-TiO₂ (b) [Dinh et al., 2004].

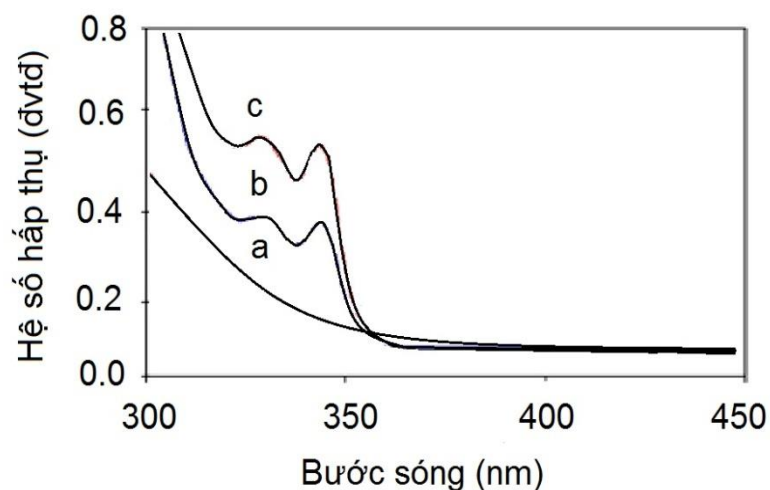
Phổ tán xạ Raman của PVK thuần khiết và tổ hợp nanô PVK + nc-TiO₂ được trình bày trên Hình 4.2. Như đã biết, các đỉnh phổ ứng với số sóng đặc trưng cho TiO₂ xuất hiện ở vùng số sóng thấp 150 cm⁻¹, 398, 515 và 639 cm⁻¹, nằm ngoài vùng số sóng đặc trưng cho PVK. Các kiểu dao động đặc trưng cho cấu trúc phân tử của PVK nằm trong vùng có số sóng từ 1000 đến 1700 cm⁻¹. Kiểu dao động ứng với số sóng 1021 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động xoắn của methylene trong nhóm chức polyvinyl. Kiểu dao động ứng với số sóng 1128, 1156, 1361, và 1451 cm⁻¹ đặc trưng cho sự biến dạng liên kết C-H của vòng benzen. Kiểu dao động ứng với số sóng 1235 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động lắc của methylene trong nhóm chức polyvinyl. Kiểu dao động ứng với số sóng 1570 cm⁻¹ đặc trưng cho sự kéo giãn vòng benzen. Kiểu dao động ứng với số sóng 1626 cm⁻¹ đặc trưng cho sự kéo căng liên kết C-C trong vòng benzen [Baibarac et al, 2006].

Kết quả trên cho thấy các đỉnh phổ ứng với các số sóng đặc trưng cho cấu trúc phân tử của PVK thuần khiết và màng tổ hợp PVK + nc-TiO₂ hoàn toàn trùng nhau, không thấy xuất hiện kiểu dao động đặc trưng cho sự hình thành liên kết hóa học mới trong vùng số sóng đặc trưng cho PVK. Điều này chứng tỏ tổ hợp PVK + nc-TiO₂ không làm thay đổi bản chất của polymer, màng được tạo thành từ hỗn hợp hòa trộn cơ học và tạo ra nhiều biên tiếp xúc di chất nanô giữa polymer PVK và các hạt nanô TiO₂ (PVK/TiO₂).



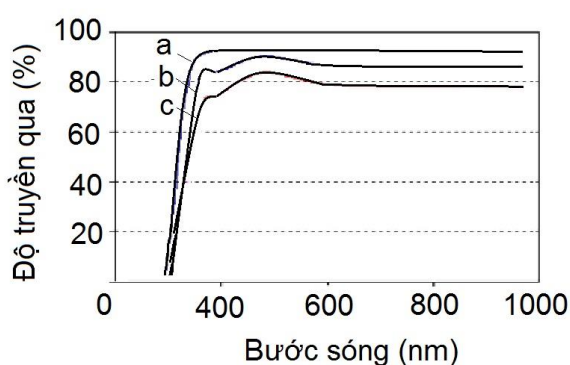
Hình 4.2. Phổ tán xạ Raman của PVK (a) và tổ hợp PVK+ 30 %. wt nc-TiO₂ (b) [Dinh et al., 2004].

Phổ hấp thụ của màng PVK và PVK + nc-TiO₂ được thể hiện trên Hình 4.3. Phổ hấp thụ của TiO₂ cũng được khảo sát, kết quả cho thấy TiO₂ có độ hấp thụ cao trong vùng tử ngoại, trong suốt trong vùng khả kiến. Phổ hấp thụ của màng PVK thuần khiết có đỉnh phổ tại bước sóng 330 - 340 nm tương ứng với dịch chuyển $\pi - \pi^*$ (chuyển dời của điện tử từ HOMO xuống LUMO với độ rộng vùng cấm 3,4 eV) [Baibarac et al, 2006]. Phổ hấp thụ của tổ hợp PVK + nc-TiO₂ có hình dạng giống với phổ hấp thụ của PVK thuần khiết, nhưng độ hấp thụ tăng do TiO₂ cũng hấp thụ ánh sáng trong vùng tử ngoại. Đỉnh hấp thụ của mẫu tổ hợp tại bước sóng 345 nm, dịch nhẹ về phía sóng dài (red-shift). Kết quả này chứng tỏ chiều dài liên kết (được thể hiện bằng số đơn vị mắt xích - monomer- tạo thành chuỗi polymer) của chuỗi polymer trong tổ hợp lớn hơn so với chiều dài liên kết của polymer thuần khiết [Ton-That et al., 2008; Wang et al., 2003]. Điều này có thể do các hạt nano TiO₂ làm giảm những sai hỏng, những lỗ xóp rỗng trên mặt màng polymer xuất hiện trong khi quay phủ li tâm nên có tác dụng tăng chiều dài liên kết của chuỗi polymer.



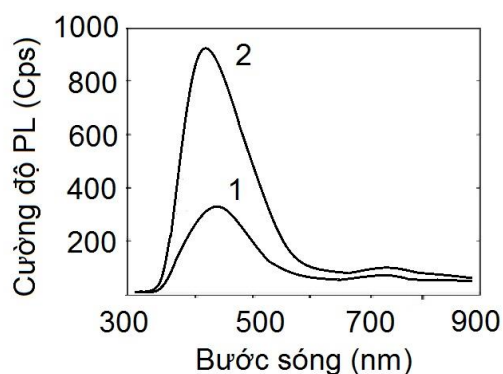
Hình 4.3. Hệ số hấp thụ của màng TiO_2 /thủy tinh (a), màng thuần khiết PVK/thủy tinh (b) và màng POTHT/thủy tinh (c) [Trần Thị Chung Thủy, 2010].

Độ truyền qua (T) của màng tổ hợp POTHT trong vùng khả kiến đạt giá trị cao (Hình 4.4) tại bước sóng 500 nm $T \sim 82\%$, tương đương với độ truyền qua của anốt ITO (cửa sổ thoát ánh sáng của linh kiện phát quang OLED).



Hình 4.4. Phổ truyền qua của đế thủy tinh (a), màng PVK/thủy tinh (b) và POTHT/thủy tinh (c) [Trần Thị Chung Thủy, 2010].

Hình 4.5 thể hiện phổ quang phát quang của tổ hợp PVK + nc- TiO_2 và của màng thuần khiết PVK. Cường độ PL của tổ hợp PVK + nc- TiO_2 tăng lên 3,5 lần so với cường độ PL của mẫu PVK thuần khiết dưới tác dụng kích thích của chùm tia laser He-Cd (bước sóng $\lambda = 325$ nm). Kết quả này phản ánh tính chất của hiệu ứng quang phát quang tăng cường đối với tổ hợp NIP.

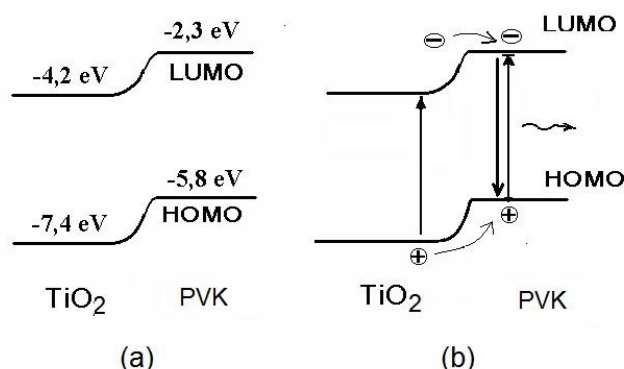


Hình 4.5. Phổ PL của màng PVK thuần khiết và tổ hợp PVK + TiO₂, bước sóng kích thích $\lambda = 325$ nm [Tran Thi Chung Thuy et al., 2007]

Từ kết quả đo phổ Raman và ảnh AFM, các hạt nano TiO₂ không làm thay đổi cấu trúc phân tử của PVK trong tổ hợp, mà tạo ra các biên tiếp xúc nano PVK/nc-TiO₂. Với chiều dày của các màng gần như nhau (~ 100 nm), cường độ PL tăng như đã quan sát thấy ở trên không phải do sự thay đổi cấu trúc hóa học hay chiều dày của màng, mà là do ảnh hưởng của các biên tiếp xúc PVK/nc-TiO₂. Hình 4.6a mô tả sự “bẻ cong” vùng năng lượng tại bề mặt tiếp xúc PVK/nc-TiO₂ dẫn đến giảm chiều cao rào thế tại biên tiếp xúc, tạo điều kiện thuận lợi cho truyền điện tích qua chuyển tiếp dị chất này.

Từ giản đồ trên Hình 4.6a có thể thấy quá trình truyền điện tích từ TiO₂ sang PVK sau khi nhận kích thích của photon bước sóng $\lambda = 325$ nm (Hình 4.6b). Do hệ số hấp thụ của TiO₂ lớn đối với các bước sóng nhỏ hơn 350 nm nên các photon có năng lượng (3,7 eV) lớn hơn độ rộng vùng cấm của TiO₂ (3,2 eV), đủ để kích thích điện tử từ vùng hóa trị lên vùng dẫn của TiO₂. Do mật độ điện tử nhảy từ vùng hóa trị lên vùng dẫn tăng lên, hàng rào thế tại biên tiếp xúc PVK/TiO₂ giảm, điện tử từ vùng dẫn của TiO₂ khuếch tán sang vùng LUMO của PVK. Điện tử của TiO₂ nhảy từ vùng hóa trị lên vùng dẫn để lại lỗ trống ở vùng hóa trị, lỗ trống này cũng khuếch tán sang vùng HOMO của PVK. Đây là hiện tượng truyền năng lượng từ các hạt nano TiO₂ sang polymer PVK một cách cộng hưởng Förster không phát xạ (non-radiative energy transfer) FRET [Carter et al., 1997]. Cơ chế của hiện tượng này được minh họa trên Hình 4.6b. Kết quả là số cặp điện tử và lỗ trống trong PVK tăng lên do các điện tử và lỗ trống được bổ sung từ TiO₂ cùng với các điện tử và lỗ trống được sinh ra do chính PVK bị kích thích. Điều này dẫn đến xác suất hình thành các exciton singlet trong PVK tăng lên. Xác suất tái hợp phát xạ của các exciton singlet cũng vì thế mà tăng

lên, làm tăng cường độ quang phát quang của tổ hợp PVK + nc-TiO₂ so với cường độ huỳnh quang của PVK thuần khiết.



Hình 4.6. Sơ đồ tiếp xúc PVK/nc-TiO₂ trước (a) và sau kích thích bước sóng $\lambda = 325$ nm (b) dẫn đến hiệu ứng quang phát quang tăng cường [Dinh et al., 2006].

Hiệu ứng quang phát quang tăng cường của mẫu tổ hợp so với mẫu thuần khiết khi được kích thích bằng ánh sáng có bước sóng ngắn (325 nm) là bằng chứng thực nghiệm về cơ chế phân ly, truyền điện tích và năng lượng qua các biên tiếp xúc dị chất cấu trúc nano. Cơ chế này được khảo sát kỹ hơn qua các nghiên cứu về tính chất điện của linh kiện OLED được trình bày dưới đây.

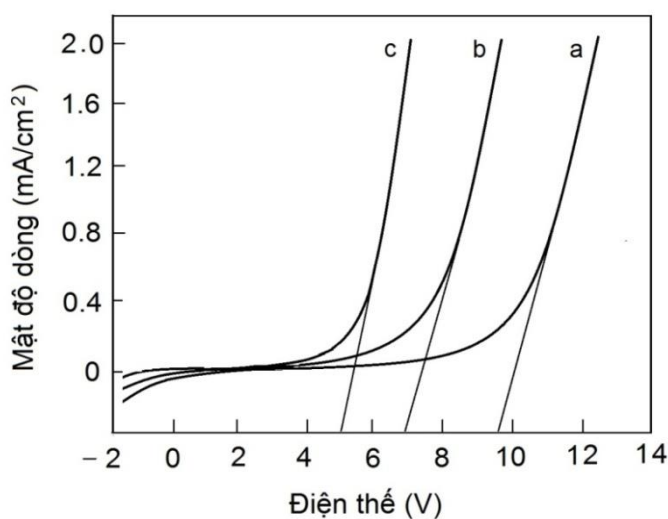
b. OLED cấu trúc ITO/PVK + nc-TiO₂/MEH-PPV/Al

Ảnh hưởng của các biên tiếp xúc PVK/nc-TiO₂ lên tính chất điện của OLED được nghiên cứu thông qua phép đo đặc trưng I-V của linh kiện. Bảng 4.1 mô tả kí hiệu linh kiện và các thông số của các lớp trong linh kiện

Hình 4.7 thể hiện đặc trưng I-V của linh kiện tổ hợp ITO/ PVK + nc-TiO₂/MEH-PPV/Al. Đặc trưng I-V của các linh kiện đơn lớp polymer (ITO/MEH-PPV/Al) và đa lớp polymer ITO/PVK/MEH-PPV/Al cũng được đưa vào để so sánh.

Kết quả thu được từ phép đo đặc trưng I-V cho thấy các linh kiện đều có điện áp ngưỡng hoạt động thấp (dưới 10 V). Các linh kiện sử dụng màng PVK, đặc biệt là tổ hợp PVK + nc-TiO₂ làm lớp truyền lỗ trống có điện thế ngưỡng giảm đáng kể, tương ứng từ 8 V xuống 4 V và 3 V. Điện thế ngưỡng hoạt động cho biết giá trị điện áp tối thiểu cần đặt vào hai điện cực của linh kiện đủ để kích thích cho linh kiện phát quang. Điều này tạo ra hiệu suất của linh kiện tổ hợp đa lớp ITO/PVK + nc-TiO₂/MEH-PPV/Al sẽ lớn hơn hiệu suất của linh kiện đa lớp polymer thuần khiết

ITO/PVK/MEH-PPV/Al và linh kiện đơn lớp polymer ITO/MEH-PPV/Al. Điện áp ngưỡng của linh kiện tổ hợp là 3V, mật độ dòng điện đạt giá trị 8 mA/cm² tại điện áp 6V.

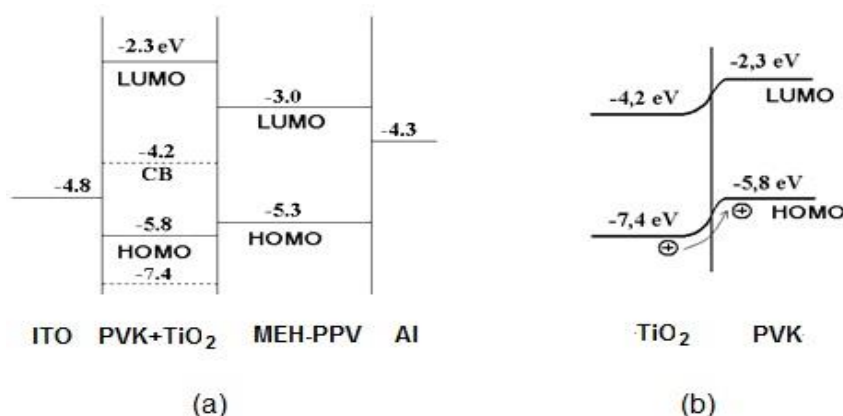


Hình 4.7. Đặc trưng I-V của OLED cấu trúc ITO/MEH-PPV/Al (a), ITO/PVK/MEH-PPV/Al (b), ITO/PVK + nc-TiO₂/MEH-PPV/Al (c) [Dinh et al., 2006]

Bảng 4.1. Cấu trúc của linh kiện ITO/PVK + nc-TiO₂/MEH-PPV/Al và các thông số công nghệ.

<i>Tên linh kiện</i>	<i>Các lớp</i>	<i>Các thông số đặc trưng</i>
NIP-PK30 (Diện tích của linh kiện A = 4 mm ² , chiều dày của lớp NIP là 100 nm)	Anôt ITO	Điện trở vuông $R_{\square} = 50 \Omega/\square$, độ truyền qua T% = 90%, chiều dày d = 100 nm
	Lớp truyền lỗ trống PVK + nc-TiO ₂	Kích thước trung bình của hạt nano TiO ₂ là 35 nm, hàm lượng của TiO ₂ trong tổ hợp là 30 %kl., chiều dày màng d = 100 nm
	Lớp phát quang MEH-PPV	Bước sóng phát quang $\lambda_{em} = 600$ nm, chiều dày d = 150 nm
	Catôt Al	Chiều dày d = 200 nm

Vai trò của các hạt nano đối với việc nâng cao hiệu suất của OLED hiện vẫn là vấn đề thời sự được rất nhiều nhóm khoa học đang tập trung nghiên cứu. Mặc dù vậy, cơ chế truyền điện tích qua các biên tiếp xúc dị chất nano được nhiều tác giả sử dụng hơn cả [Wang et al., 2003, Huo et al., 1997; Kim et al., 2002; Zhang et al., 2006]. Cơ chế này thể hiện thông qua giản đồ các mức năng lượng (Hình 4.8a) và sự bẻ cong vùng năng lượng tại biên tiếp xúc tạo thế thuận lợi cho việc bơm và truyền lỗ trống trong lớp tổ hợp của PVK.



Hình 4.8. Giản đồ các mức năng lượng 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) [Trần Thị Chung Thủy, 2010].

Từ giản đồ các mức năng lượng của các lớp trong linh kiện, có thể thấy lỗ trống được bơm từ anốt ITO vào cả vùng HOMO của PVK và vùng hóa trị của TiO₂. Do sự bẻ cong vùng năng lượng tại biên tiếp xúc PVK/TiO₂ tương ứng với hạ thấp chiều cao rào thế tại biên tiếp xúc (Hình 4.8b) nên các lỗ trống từ vùng hóa trị của TiO₂ tiếp tục được khuếch tán vào vùng HOMO của PVK. Do đó tần suất bắt giữ lỗ trống tại các bẫy điện tích giảm, làm tăng nồng độ lỗ trống trong PVK và số lượng lỗ trống truyền vào lớp phát quang MEH-PPV cũng tăng lên. Như vậy là nhờ các biên tiếp xúc nano PVK/TiO₂ mà lớp tổ hợp NIP (PVK + nc-TiO₂) có khả năng truyền lỗ trống tốt hơn lớp PVK thuần khiết, dẫn đến hiệu suất của linh kiện tổ hợp lớn hơn so với linh kiện thuần khiết.

c. Màng tổ hợp 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. Đó là nhờ PEDOT có độ truyền qua cao trong vùng khả kiến (màng PEDOT thuần khiết dày cỡ 100 nm có độ truyền qua cao trên 90%), giàu lỗ trống, bền nhiệt, cấu trúc của vùng năng lượng cảm thích hợp với ITO. Tuy nhiên, cũng giống như PVK, màng PEDOT phủ bằng kỹ thuật quay li tâm còn có

nhiều khuyết tật như lỗ hổng, rạn nứt, v.v... Tổ hợp NIP đối với PEDOT (gọi tắt là NIP-PD) cũng đã được nghiên cứu chế tạo với mục đích nâng cao khả năng truyền lỗ trống, nhưng loại tổ hợp này chứa các hạt nano như Ni, NiO, Cu [Oey et al., 2005]. Hiệu suất của OLED tổ hợp đã được cải thiện nhưng điện áp ngưỡng hoạt động của các OLED vẫn còn lớn, ví dụ 13 V đối với tổ hợp PEDOT + 15 %kl. Ni [93]. Các màng mỏng tổ hợp NIP-PD được chế tạo từ PEDOT hòa tan trong PSS (PEDOT-PSS) trên đế thủy tinh ITO (điện trở vuông thấp hơn $50 \Omega/\square$). Hạt nano TiO_2 có kích thước hạt trung bình là 5 nm.

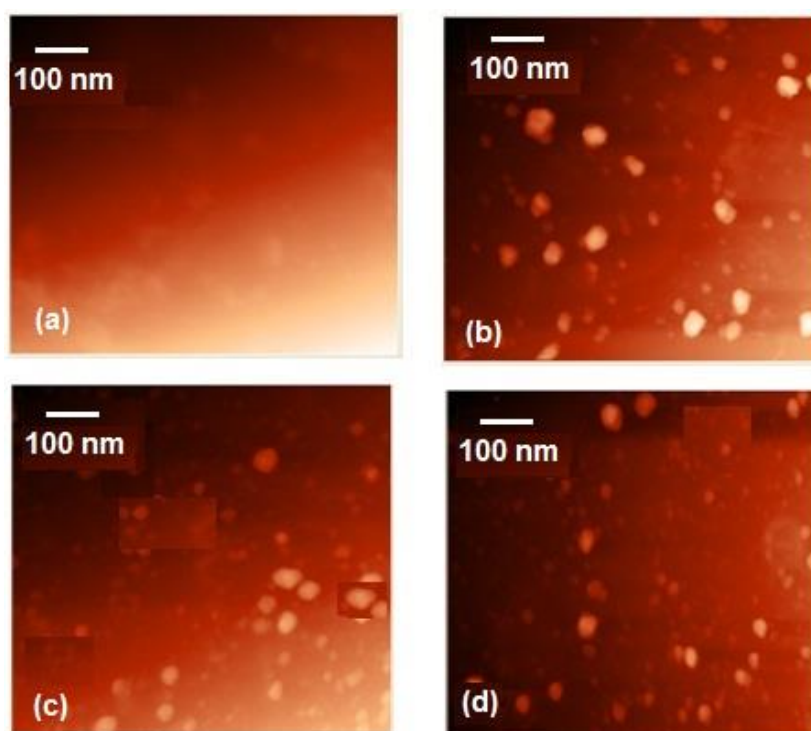
Công nghệ chế tạo tổ hợp PEDOT + nc- TiO_2 có thể tham khảo thêm trong công trình [Trần Thị Chung Thủy, 2010]. Bột nano TiO_2 được trộn vào dung dịch PEDOT-PSS, tỷ lệ phần trăm khối lượng của TiO_2 trong hỗn hợp lần lượt là 5%, 10%, 15%, 30%, 40%. Dung dịch này được khuấy bằng máy khuấy từ và rung siêu âm trong 8 giờ để phân tán hoàn toàn các hạt nano TiO_2 và giảm sự co cụm của các chuỗi polymer. Tiếp theo, dung dịch được phủ lên đế thủy tinh bằng phương pháp spin-coating, với tốc độ từ 1500 đến 3000 v/ph, thời gian 1 phút trên các đế thủy tinh ITO kích thước 1,5 x 1 x 0,1 cm. Sau khi phủ, màng được sấy khô trong khí trơ, nhiệt độ $T = 120^\circ\text{C}$, thời gian $t = 10$ phút để bay hơi dung môi. Màng PEDOT thuần khiết cũng được phủ trên đế ITO/thủy tinh để so sánh trong các nghiên cứu về tính chất quang, điện của vật liệu tổ hợp.

Ký hiệu và các thông số đặc trưng của các màng tổ hợp NIP-PD được thể hiện chi tiết trong Bảng 4.2.

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

Tên mẫu	Hàm lượng nc- TiO_2 (%kl.)	Chiều dày trung bình của 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

Kết quả chụp ảnh AFM (Hình 4.9) cho thấy trong tất cả các màng tổ hợp NIP-PD đều hiện rõ các hạt và nhóm hạt nano TiO_2 trong nền polymer. Kích thước, sự phân bố của các hạt TiO_2 phụ thuộc hàm lượng của TiO_2 trong tổ hợp. Trong màng tổ hợp, kích thước của các hạt nano TiO_2 là không đều, ước tính từ vài đến vài chục nanomet, hạt có kích thước lớn nhất cỡ 50 nm. Kết quả này cho thấy các hạt nano trong nền polymer PEDOT đã tạo ra nhiều biên tiếp xúc dị chất nano PEDOT/ TiO_2 , tương tự kết quả ở một số công trình nghiên cứu về tổ hợp PEDOT + nc-Ni, Cu và NiO [Oey et al., 2005], các hạt và đám hạt nano Ni, Cu, NiO có kích thước trung bình cỡ 20 - 30 nm.



Hình 4.9. Ảnh AFM của màng PEDOT thuần khiết NIP-PD0 (a) và các màng tổ hợp NIP-PD5 (b), NIP-PD10 (c), NIP-PD15 (d) [Trần Thị Chung Thủy, 2010]

Màng PEDOT thuần khiết và các mẫu tổ hợp thuộc nhóm vật liệu có ký hiệu NIP-PD được sử dụng làm lớp truyền lỗ trống trong OLED. PEDOT đã được nghiên cứu ứng dụng trong nhiều công trình trước đây [Ouyang et al., 2004, Girtan et al., 2009; Vacca et al., 2008]. Tuy nhiên màng tổ hợp của PEDOT + nc-TiO₂ chưa được đề cập trong các công trình trên. Do vậy chúng tôi đã tham khảo một số kết quả của các tác giả trong công nghệ chế tạo màng PEDOT thuần khiết để lựa chọn các thông số thích hợp cho quay phủ li tâm tạo màng tổ hợp PEDOT + nc-TiO₂. Ảnh hưởng của tốc độ quay phủ và hàm lượng TiO₂ lên chiều dày và đặc trưng I-V của vật liệu tổ hợp đã được nghiên cứu [Trần Thị Chung Thủy, 2010]. Kết quả cho thấy chiều dày của màng lần lượt là 200 nm, 162 nm và 107 nm với sai số của phép đo là 0,8 nm tương ứng với tốc độ 1000 v/ph, 2000 v/ph và 3000 v/ph. Nhận thấy, chiều dày màng tổ hợp giảm trung bình khoảng 50 nm khi tốc độ quay li tâm tăng thêm 1000 v/ph.

Kết quả đo chiều dày của các màng tổ hợp NIP-PD5, NIP-PD10, NIP-PD15 với các tốc độ quay phủ khác nhau được liệt kê chi tiết trong Bảng 4.3. Chiều dày của màng NIP-PD10 lần lượt là 128 nm, 117nm và 104 nm của màng NIP-PD15 lần lượt là 119 nm, 111 nm và 102 nm với sai số của phép đo là 0,8 nm tương ứng với tốc độ quay phủ 1000 v/ph, 2000 v/ph và 3000 v/ph. Chiều dày của màng NIP-PD10 và NIP-PD15 cũng giảm khi tốc độ quay tăng dần, tương tự như trường hợp của màng NIP-PD5 nhưng chiều dày màng giảm theo tốc độ quay phủ ít hơn, vào khoảng 10 nm khi tốc độ quay tăng thêm 1000 v/ph.

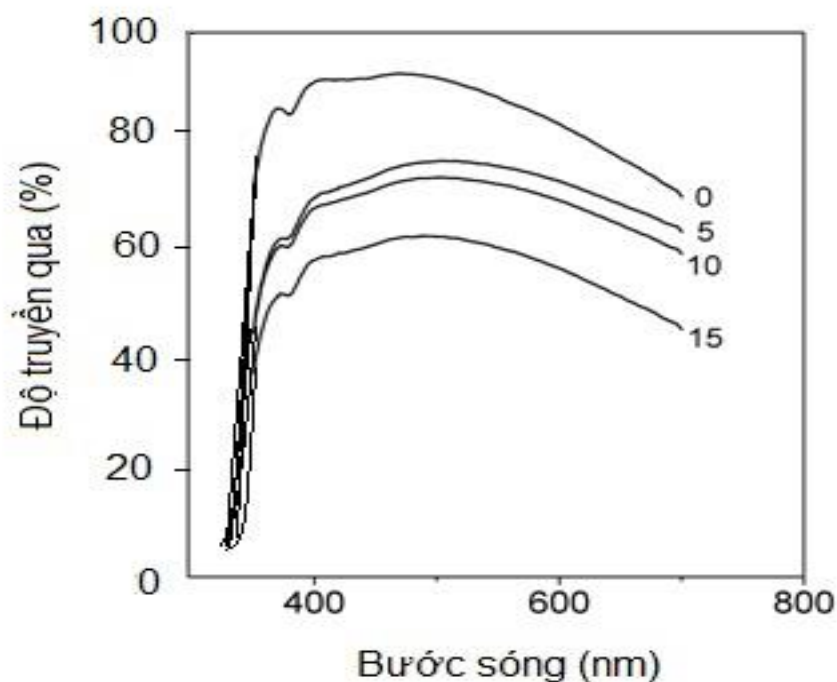
Bảng 4.3. Sự phụ thuộc của chiều dày màng tổ hợp NIP-PD vào tốc độ quay phủ

Kí hiệu mẫu	Chiều dày màng (nm)		
	1000 v/ph	2000 v/ph	3000 v/ph
NP-PD5	200	162	107
NIP-PD10	128	117	104

NIP-PD15	119	111	102
----------	-----	-----	-----

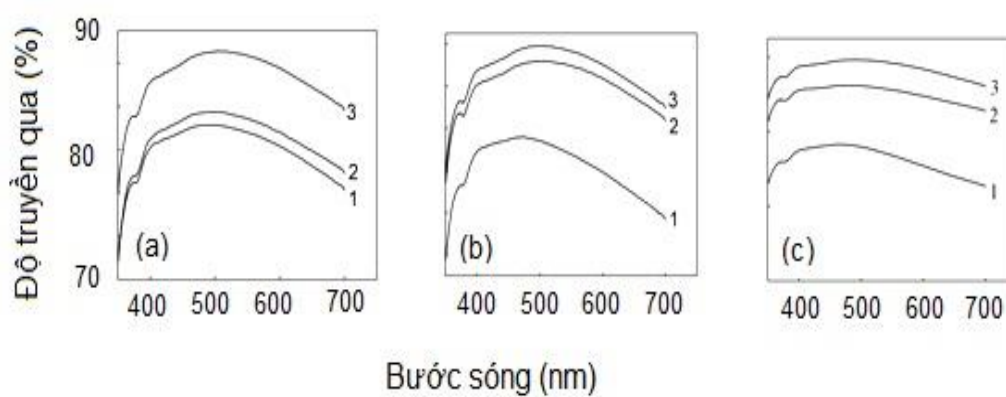
Kết quả trên phản ánh chiều dày của màng phụ thuộc vào hàm lượng TiO_2 trong tổ hợp. Điều này là do TiO_2 làm thay đổi độ nhớt của dung dịch. Khi cố định tốc độ quay phủ ở 1000 v/ph, chiều dày của các màng NIP-PD5, NIP-PD10 và NIP-PD15 tương ứng là 200 nm, 128 nm và 119 nm. Ở tốc độ quay 2000 v/ph, chiều dày của màng NIP-PD5, NIP-PD10 và NIP-PD15 tương ứng là 162 nm, 117 nm và 111 nm. Còn với tốc độ quay 3000 v/ph, chiều dày màng NIP-PD5, NIP-PD10 và NIP-PD15 là 107 nm, 104 nm và 102 nm. Từ đó nhận thấy, với tốc độ quay cao 3000 v/ph, chiều dày của các màng tổ hợp với hàm lượng TiO_2 khác nhau thay đổi không đáng kể. Do vậy, tốc độ quay phủ 3000 v/ph được chọn để chế tạo màng tổ hợp phục vụ cho nghiên cứu các tính chất quang phát quang và điện phát quang phụ thuộc hàm lượng nano tinh thể TiO_2 .

Trên Hình 4.10 là các phổ truyền qua của màng polymer thuần khiết PEDOT và các màng tổ hợp với hàm lượng TiO_2 khác nhau được quay phủ li tâm với tốc độ 3000 vòng/phút, chiều dày của các màng được xác định vào khoảng 100 nm. Màng PEDOT-PSS có độ truyền qua cao trong vùng khả kiến, đạt gần 90%, cùng với khả năng truyền lỗ trống tốt, hoàn toàn thích hợp làm lớp truyền lỗ trống trong OLED mà không ảnh hưởng tới độ trong suốt của cửa sổ thoát ánh sáng (anôt trong suốt ITO). Kết quả nhận được cho thấy, độ truyền qua của các màng tổ hợp NIP-PD phụ thuộc vào hàm lượng của TiO_2 ở cùng tốc độ quay. Độ truyền qua của các màng tổ hợp NIP-PD giảm (độ hấp thụ ánh sáng tăng) so với màng PEDOT-PSS thuần khiết khi nồng độ của TiO_2 tăng lên.



Hình 4.10. Phổ truyền qua của màng PEDOT thuần khiết và các màng tổ hợp NIP-PD với các nồng độ TiO_2 khác nhau, tốc độ quay 3000v/ph: 0): NIP-PD0; 5): NIP-PD5; 10): NIP-PD10; 15): NIP-PD15.

Hình 4.11 là phổ truyền qua của các màng tổ hợp NIP-PD5, NIP-PD10, NIP-PD15 theo tốc độ quay phủ li tâm.



Hình 4.11. Phổ truyền qua của các màng tổ hợp NIP-PD5 (a), NIP-PD10 (b) và NIP-PD15 (c) phủ li tâm với tốc độ 1000 v/ph (1), 2000 v/ph (2) và 3000 v/ph (3) [Trần Thị Chung Thủy, 2010].

Kết quả cho thấy các màng tổ hợp đều có độ truyền qua cao trong vùng khả kiến. Cường độ độ truyền qua của các màng tổ hợp tăng (độ hấp thụ giảm) khi tốc độ quay

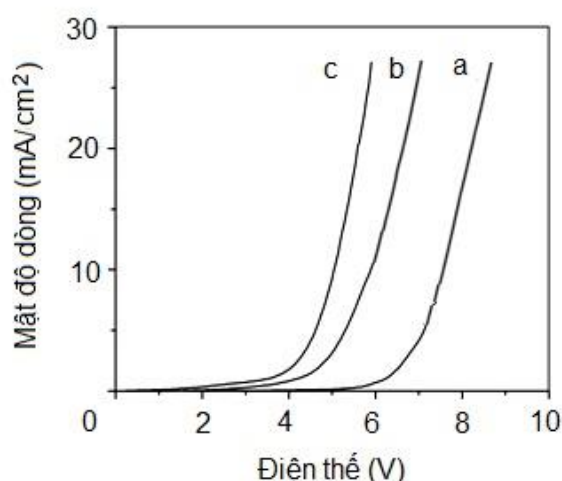
phủ li tâm tăng. Độ truyền qua của các màng tổ hợp giảm khi hàm lượng của TiO_2 tăng (kết quả được thể hiện trong Bảng 4.4).

Bảng 4.4. Độ truyền qua của các màng tổ hợp NIP-PD phụ thuộc hàm lượng TiO_2 và tốc độ quay phủ li tâm.

Kí hiệu mẫu	Độ truyền qua (%)		
	1000 v/ph	2000 v/ph	3000 v/ph
NIP-PD5	79	79,5	82,5
NIP-PD10	77,2	81	81,5
NIP-PD15	67,5	75	78

Như đã biết, TiO_2 không hấp thụ ánh sáng trong vùng khả kiến (kết quả đo được thể hiện trên Hình 4.3). Do vậy độ hấp thụ của các màng tổ hợp NIP-PD có thể do các nguyên nhân sau: chiều dày của màng giảm, các biên tiếp xúc nanô PEDOT/ TiO_2 có thể gây nên hiệu ứng tán xạ ánh sáng. Tuy nhiên chiều dày của các màng tổ hợp chỉ thay đổi nhiều ở tốc độ quay phủ thấp, và có chiều dày tương đối đồng đều ở tốc độ quay cao (3000 v/ph). Do vậy ở tốc độ li tâm thấp độ hấp thụ của màng tổ hợp giảm do cả hai nguyên nhân: chiều dày của màng giảm và các biên tiếp xúc nanô PEDOT/ TiO_2 có thể gây nên hiệu ứng tán xạ ánh sáng. Trong khi đó thì sự tán xạ ánh sáng khả kiến trên các biên tiếp xúc nanô PEDOT/ TiO_2 chi phối chủ yếu đến độ hấp thụ của màng tổ hợp ở tốc độ quay cao. Điều này cho thấy ảnh hưởng của các biên tiếp xúc nanô lên tính chất quang của vật liệu tổ hợp. Độ hấp thụ của các màng tổ hợp giảm khi hàm lượng của TiO_2 tăng do số lượng các biên tiếp xúc nanô PEDOT/ TiO_2 tăng dẫn đến khả năng gây ra hiện tượng tán xạ ánh sáng nhiều hơn.

Ảnh hưởng của tốc độ quay phủ li tâm lên tính chất điện của vật liệu tổ hợp được nghiên cứu thông qua phép đo đặc trưng I-V của linh kiện cấu trúc ITO/NIP-PD15/Al. Hình 4.12 thể hiện đặc trưng I-V của linh kiện ITO/NIP-PD15/Al theo các tốc độ quay phủ li tâm khác nhau. Phép đo chỉ khảo sát sự thay đổi đặc trưng I-V của màng tổ hợp NIP-PD15 theo các tốc độ khác nhau, từ 1000 đến 3000 v/ph, vì tốc độ quay cao 3000 v/ph tạo được màng có chiều dày nằm trong phạm vi cần thiết của một lớp truyền lỗ trống ($d \leq 100$ nm), độ trong suốt cao.



Hình 4.12. Đặc tuyến I-V của linh kiện ITO/NIP-PD15/Al phụ thuộc vào tốc độ quay li tâm khi chế tạo màng NIP-PD15: (a) - 1000 v/ph, (b) - 2000 v/ph và (c) - 3000 v/ph [Trần Thị Chung Thủy, 2010].

Kết quả cho thấy đặc trưng I-V của OLED phụ thuộc vào tốc độ quay phủ màng tổ hợp NIP-PD15: điện áp ngưỡng giảm theo chiều tăng của tốc độ quay phủ. Với tốc độ quay 3000 v/ph, chiều dày của màng đạt 100 nm thích hợp để làm lớp truyền lỗ trống cho OLED, với chiều dày này điện áp ngưỡng hoạt động của linh kiện có giá trị là 1,0 V. Điều này có thể dẫn đến hiệu suất của OLED tăng khi sử dụng lớp truyền lỗ trống NIP-PD15 chế tạo với tốc độ quay phủ 3000 vòng/phút.

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

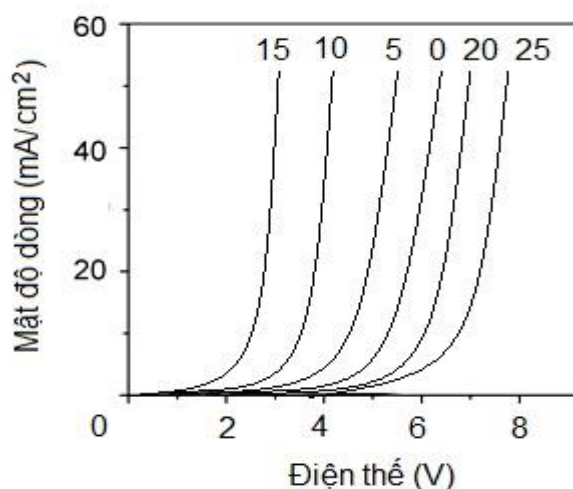
Trên Bảng 4.4 liệt kê kí hiệu các linh kiện OLED sử dụng màng tổ hợp NIP-PD làm lớp truyền lỗ trống và các thông số đặc trưng cho cấu trúc của linh kiện.

Bảng 4.4. Tên và thông số đặc trưng của các linh kiện OLED tổ hợp NIP-PD

Kí hiệu linh kiện	Cấu trúc	Kích thước của linh kiện
O-NIP-PD0	ITO/PEDOT/MEH-PPV/Al	- Diện tích linh kiện: 4 mm ² . - Chiều dày các lớp: ITO, 100 nm NIP-PD, 100 nm PEDOT, 100 nm MEH-PPV, 150 nm 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-PD20	ITO/NIP-PD20/MEH-PPV/Al	
O-NIP-PD25	ITO/NIP-PD25/MEH-PPV/Al	

Kết quả khảo sát đặc trưng I-V của các OLED được thể hiện trên Hình 4.13. Đặc trưng I-V của các OLED đều thể hiện quá trình làm việc của linh kiện ở chế độ phân cực thuận.

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. Điện áp ngưỡng của linh kiện O-NIP-PD0 (thuần khiết) có giá trị 2,25 V. Trong khi đó điện áp ngưỡng hoạt động của các OLED tổ hợp bắt đầu giảm từ giá trị 2,25V xuống các giá trị thấp hơn phụ thuộc vào hàm lượng của TiO_2 . Khi hàm lượng của TiO_2 tăng, giá trị của điện áp ngưỡng giảm: điện áp ngưỡng hoạt động của linh kiện O-NIP-PD5 (5 %kl. TiO_2) là 1,6V, giảm xuống còn 1,25V đối với linh kiện O-NIP-PD10 (10 %kl. TiO_2), và đạt giá trị 1V đối với linh kiện O-NIP-PD15 (15 %kl. TiO_2). Tiếp tục tăng hàm lượng của TiO_2 trong tổ hợp PEDOT + nc- TiO_2 dẫn đến kết quả kém đi. Điện áp ngưỡng hoạt động của các linh kiện tăng khi hàm lượng của TiO_2 lớn: điện áp ngưỡng của linh kiện O-NIP-PD30 (30 %kl. TiO_2) là 1,75V, điện áp ngưỡng của O-NIP-PD40 (40 %kl. TiO_2) là 2V. Kết quả cho thấy, với hàm lượng 15 %kl. TiO_2 , linh kiện O-NIP-PD15 cho đặc trưng I-V tốt nhất với giá trị điện áp ngưỡng hoạt động nhỏ nhất.



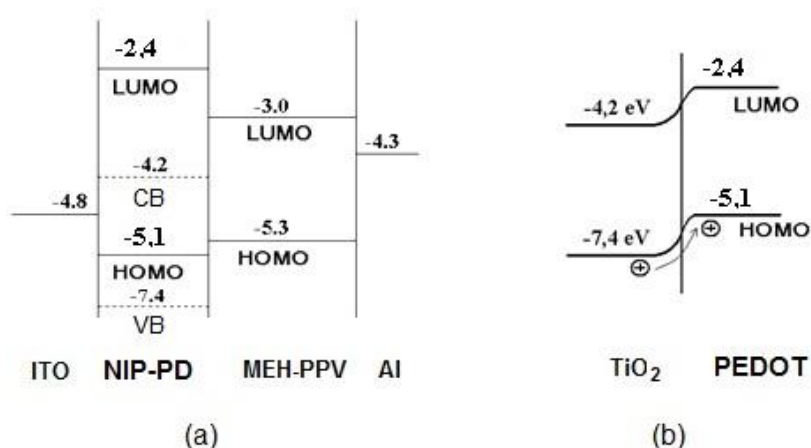
Hình 4.13. Đặc trưng I-V của các OLED đa lớp cấu trúc ITO/NIP-PD/MEH-PPV/Al [Trần Thị Chung Thủy, 2010].

Như đã trình bày ở trên, vai trò của các hạt nano đối với việc tăng hiệu suất của linh kiện đã được nghiên cứu nhiều, thí dụ trong [Kim et al., 2002; Wang et al., 2003; Zhang et al., 2006; Huo et al., 2009]. Sơ đồ cấu trúc vùng năng lượng (so với mức

chân không) với các lớp xen kẽ trong OLED cấu trúc ITO/NIP-PD/MEH-PPV/Al được xây dựng và minh họa trên Hình 4.14.

Từ giản đồ này nhận thấy, hàng rào thế (ΔH_1) trên tiếp xúc ITO/MEH-PPV (nếu không có lớp HTL xen giữa) là $\Delta H_1 = E_{F(ITO)} - E_{HOMO(MEH-PPV)} = +0,5 \text{ eV}$. Với sự có mặt của lớp NIP-PD xen giữa ITO và MEH-PPV, chiều cao rào thế giảm dần từ $\Delta H_2 = E_{F(ITO)} - E_{HOMO(PEDOT)} = 0,3 \text{ eV}$ xuống $\Delta H_3 = E_{HOMO(PEDOT)} - E_{HOMO(MEH-PPV)} = 0,2 \text{ eV}$.

Điều này làm cho quá trình tiêm lỗ trống từ ITO vào MEH-PPV trở nên thuận lợi hơn. Lỗ trống sau khi được bơm từ anốt ITO chỉ phải vượt qua hàng rào thế 0,3 eV để vào lớp NIP-PD, tại lớp này các lỗ trống được bơm vào từ ITO cùng với các lỗ trống được sinh ra trong nền PEDOT chỉ cần vượt qua hàng rào thế 0,2 eV để nhảy lên lớp phát quang MEH-PPV. Trong trường hợp này, lớp NIP-PD phải đủ mỏng để các lỗ trống có thể đến được lớp phát quang MEH-PPV trước khi chúng bị tái hợp ngay trong lớp NIP-PD. Hiệu suất của các linh kiện tổ hợp tăng so với linh kiện thuần khiết đã chứng tỏ chiều dày của lớp NIP-PD (100 nm) thỏa mãn được yêu cầu trên.



Hình 4.14. 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 [Trần Thị Chung Thủy, 2010].

Mặt khác, màng PEDOT thuần khiết hình thành từ công nghệ quay phủ li tâm thường bị rạn nứt hay chứa nhiều lỗ hổng. Đó là các tâm bẫy hạt tải, nhất là lỗ trống khi chúng truyền qua lớp này. Việc trộn các hạt nano TiO₂ vào trong polymer nói chung và đặc biệt là PEDOT có tác dụng giảm thiểu các khuyết tật kể trên, hơn nữa còn tạo

ra nhiều chuyển tiếp PEDOT/TiO₂ [Carter et al., 1997]. Do có sự bề cong vùng năng lượng tại tiếp xúc PEDOT/TiO₂, các lỗ trống chuyển động dễ dàng hơn qua các biên tiếp xúc, bổ sung thêm số lượng lỗ trống cho PEDOT và giảm xác suất bị bắt giữ tại các bẫy trong PEDOT trước khi đến biên tiếp xúc PEDOT/MEH-PPV để tiêm vào lớp phát quang MEH-PPV. Trong trường hợp này TiO₂ có tác dụng truyền điện tích cho PEDOT. Số lượng lỗ trống tăng trong lớp truyền lỗ trống là điều kiện thuận lợi cho quá trình bơm lỗ trống vào lớp phát quang trong linh kiện. Với biên phân cách ITO/PEDOT + nc-TiO₂ gồ ghề hơn trong trường hợp ITO/PEDOT làm cho tiếp xúc giữa lớp HTL (PEDOT) và lớp EML (MEH-PPV) cũng trở nên tốt hơn, nên điện trở tiếp xúc giảm [Carter et al., 1997].

Bảng 4.5. So sánh điện áp ngưỡng hoạt động của linh kiện có lớp truyền lỗ trống từ vật liệu NIP-PD. Số trong ngoặc có đơn vị nanomet.

	Theo [Trần Thị Chung Thủy, 2010].	Theo [Petrella et al., 2004]
Loại linh kiện	ITO/ PEDOT + nc-TiO ₂ (100)/ MEH-PPV(150)/Al(200)	ITO/PEDOT + nc-Ni (30)/ NPB(60)/Alq ₃ (60/LiF(0,3)/Al
Điện áp mở (V)	2,25 V (0 %kl. TiO ₂) 1,60 V (5 %kl. TiO ₂) 1,25 V (10 %kl. TiO ₂) 1,00 V (15 %kl. TiO ₂) 1,75 V (20 %kl. TiO ₂) 2,00 V (30 %kl. TiO ₂)	8 V (0 %kl. Ni) 10 V(5 %kl. Ni) 9 V (10 %kl. Ni) 13 V (15 %kl. Ni) Tuyến tính (20 %kl. Ni)

Trên cơ sở các kết quả thực nghiệm nhận được cùng với sự phân tích nêu trên có thể nhận thấy nguyên nhân dẫn đến đặc trưng I-V được cải thiện chính là sự kết hợp các chuyển tiếp hữu cơ/vô cơ trong lớp HTL xen giữa anốt ITO và lớp EML làm tăng số lượng lỗ trống tiêm vào lớp phát quang. Vì vậy, nhờ có các điện tử từ catốt tiêm vào đồng thời mà xác suất hình thành exciton tăng lên (quá trình cân bằng điện tích được cải thiện), do đó hiệu suất của các OLED sử dụng màng tổ hợp PEDOT + nc-TiO₂ tăng lên. Kết quả thực nghiệm cho thấy trong các tổ hợp NIP-PD (làm lớp HTL) thì tổ hợp với hàm lượng 15 %kl. nc-TiO₂ cho đặc trưng I-V tốt nhất. Điều này được giải thích một cách định tính, như sau: với hàm lượng 15 %kl. nc-TiO₂ (kích thước 5 nm), số lượng các biên tiếp xúc PEDOT/TiO₂ là thích hợp để hạn chế nhiều nhất các khuyết tật trong polymer. Trường hợp hàm lượng TiO₂ quá lớn có thể làm đứt chuỗi polymer cũng như tạo ra quá nhiều biên tiếp xúc, cản trở chuyển động của hạt tải. So với kết quả công bố trước đây [Petrella et al., 2004], trong đó tổ hợp PEDOT + nc-Ni, Cu và NiO đã được sử dụng (Bảng 4.5), các linh kiện công bố trong [Trần Thị Chung Thủy, 2010] có đặc trưng I-V được cải thiện tốt hơn.

4.1.2. 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. Dưới tác dụng của điện trường 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, là do các điện tích bị bắt giữ tại các bẫy (do các sai hỏng, lỗ hỏng trong màng polymer xuất hiện trong quá trình phủ màng và ủ nhiệt). Hơn nữa, xác suất hình thành các exciton singlet nhỏ hơn rất nhiều so với xác suất hình thành các exciton triplet (tỷ lệ 1: 3) [Forrest, 2004]. Vì thế hiệu suất phát quang của OLED polymer thuần khiết không được cao.

Sử dụng lớp phát quang từ vật liệu tổ hợp nanô có thể khắc phục một phần các hạn chế nêu trên. Với mục đích này MEH-PPV được lựa chọn làm lớp phát quang ánh sáng màu vàng cam. Hạt nanô TiO_2 kích thước 5 nm được lựa chọn để chế tạo tổ hợp phát quang MEH-PPV + nc- TiO_2 .

a. Vật liệu

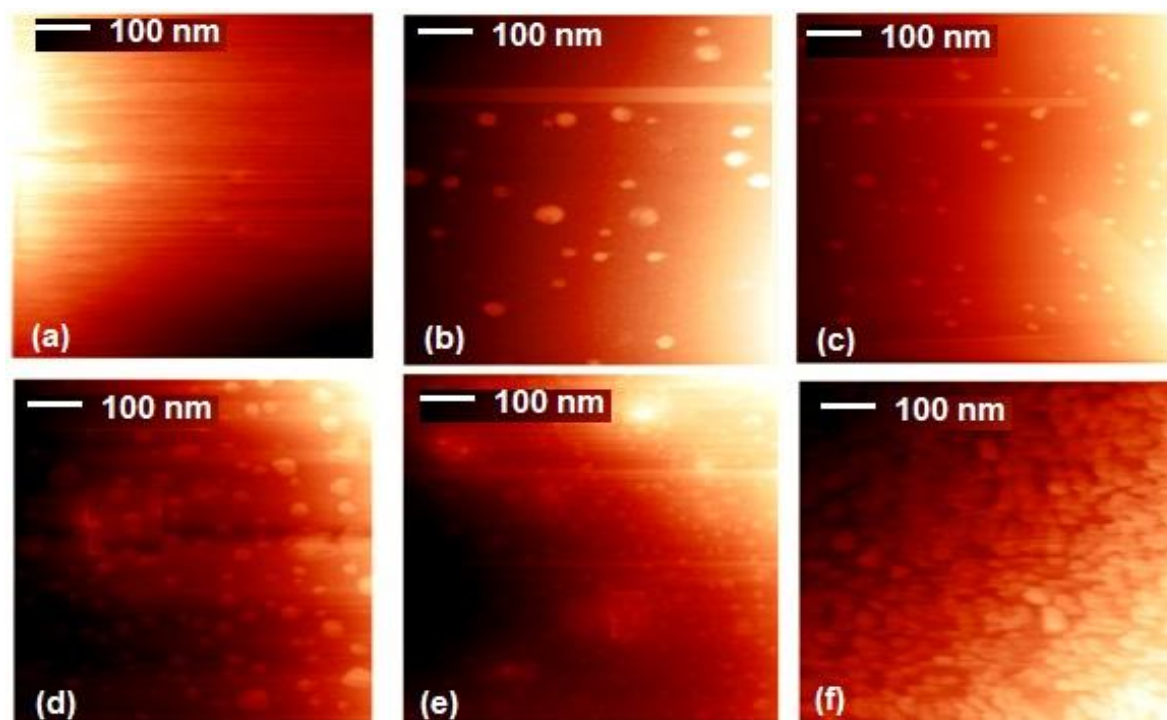
Để thực hiện quay phủ màng tổ hợp, bột nanô TiO_2 (kích thước hạt 5 nm) được hòa trộn trong dung dịch MEH-PPV + xylene theo các tỷ lệ phần trăm khối lượng khác nhau (5%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%). Sự phân tán đều của các hạt TiO_2 và giảm sự co cụm của các chuỗi polymer được thực hiện bằng khuấy từ và rung siêu âm trong 8 giờ. Dung dịch tổ hợp MEH-PPV + nc- TiO_2 được phủ li tâm lên đế ITO/thủy tinh sử dụng 50 μl dung dịch, tốc độ quay phủ 1500 v/ph, thời gian 1 phút. Sau khi phủ, màng được ủ trong chân không vớt áp suất ~ 1 mBar, tại 150°C , thời gian 1 giờ [Trần Thị Chung Thủy, 2010]. Các mẫu được kí hiệu như trên Bảng 4.6. Kết quả cho thấy trong các mẫu tổ hợp có nhiều hạt nanô TiO_2 (các điểm sáng trên hình) phân bố phụ thuộc hàm lượng của TiO_2 trong tổ hợp, nhiều biên tiếp xúc tạo bởi polymer MEH-PPV bao quanh các nanô TiO_2 .

Trong màng tổ hợp hạt nanô TiO_2 lớn nhất có kích thước lớn hơn kích thước ban đầu một chút ($\sim 5 - 10$ nm), do phân tán không thể hoàn toàn bởi hạt TiO_2 quá bé. Hàm lượng TiO_2 tăng tạo ra số lượng biên tiếp xúc nhiều lên.

Bảng 4.6. Ký hiệu và các thông số đặc trưng của màng tổ hợp NIP-MEH

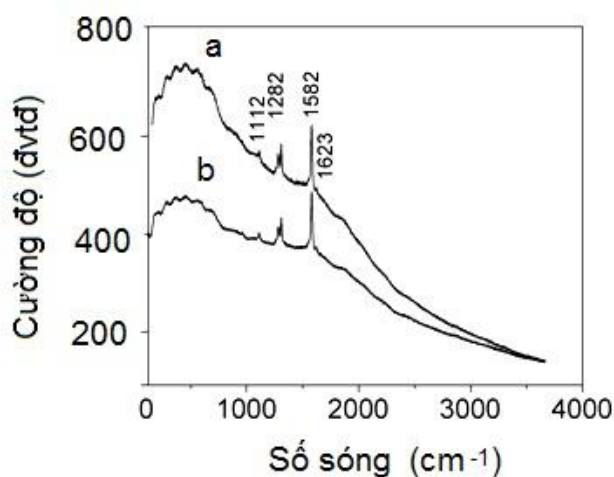
Kí hiệu mẫu	Hàm lượng nc-TiO ₂ (%.wt)	Chiều dày trung bình (nm)
NIP-MEH00	0	150
NIP-MEH10	10	150
NIP-MEH20	20	150
NIP-MEH25	25	150
NIP-MEH30	30	150
NIP-MEH35	35	150

Cấu trúc bề mặt của màng MEH-PPV thuần khiết và các màng tổ hợp NIP- MEH được khảo sát trên hiển vi lực nguyên tử (Hình 4.15).



Hình 4.15. 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-MEH25; e) NIP- MEH30; f) NIP-MEH35 [Trần Thị Chung Thủy, 2010].

Để hiểu rõ bản chất các biến tiếp xúc polymer/hạt nano, phổ tán xạ Raman trên các mẫu polymer thuần khiết (NIP-MEH0) và tổ hợp NIP-MEH20 (Hình 4.16) đã được khảo sát. Trên phổ tán xạ Raman của mẫu thuần khiết và mẫu tổ hợp đều xuất hiện các đỉnh thuộc dao động ứng với số sóng đặc trưng cho MEH-PPV: 1112, 1282, 1312, 1582 và 1623 cm^{-1} [Yap et al., 2009]. Trong đó đỉnh 1112 cm^{-1} và 1312 cm^{-1} thuộc dao động của liên kết C-C và liên kết nhánh C-H trong phân tử MEH-PPV. Đỉnh 1282 cm^{-1} thuộc liên kết C=C và đỉnh 1582 cm^{-1} thuộc dải liên kết C-C của vòng benzen, còn đỉnh 1623 cm^{-1} thuộc dải liên kết C=C của nhóm chức vinyl.

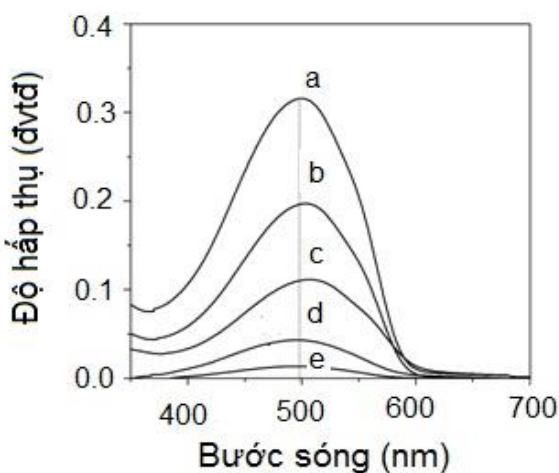


Hình 4.16. Phổ tán xạ Raman của màng polymer thuần khiết MEH-PPV (a) và màng tổ hợp NIP-MEH20 (b) [Trần Thị Chung Thủy, 2010].

Phổ Raman của TiO_2 chỉ ở vùng có số sóng nhỏ: 151, 398, 515 và 639 cm^{-1} , nằm ngoài vùng số sóng đặc trưng cho cấu trúc phân tử của MEH-PPV. So với phổ Raman của mẫu thuần khiết, phổ của mẫu tổ hợp NIP-MEH20 không thấy có sự dịch đỉnh phổ trong vùng số sóng đặc trưng cho MEH-PPV. Đối với các dẫn xuất của PPV thì số sóng đặc trưng nằm trong vùng từ 1500 đến 1700 cm^{-1} cho thông tin về chiều dài liên kết của các chuỗi polymer. Khi chiều dài liên kết giảm thì cường độ của đỉnh ứng với số sóng 1625 cm^{-1} lớn hơn đỉnh 1548 cm^{-1} . Tuy nhiên đối với MEH-PPV và các tổ hợp của MEH-PPV thì rất khó quan sát được sự tương quan về cường độ giữa hai đỉnh này vì đối với MEH-PPV thì đỉnh 1547 và 1583 cm^{-1} gần như chồng chập lên nhau [Forrest, 2004]. Vì vậy phổ hấp thụ và phổ quang phát quang được dùng để bổ sung cho phổ Raman khi phân tích sự thay đổi chiều dài liên kết của chuỗi polymer của tổ hợp so với mẫu thuần khiết. Điều này được trình bày chi tiết trong phần sau.

Trên phổ tán xạ Raman của màng tổ hợp NIP-MEH20 không thấy xuất hiện các kiểu dao động đặc trưng cho sự tạo thành những liên kết mới trong tổ hợp cũng như không quan sát thấy sự dịch đỉnh phổ. Điều này cho thấy, giống như trường hợp tổ hợp PEDOT + nc-TiO₂, các hạt nano TiO₂ trộn trong nền polymer MEH-PPV không làm thay đổi cấu tạo phân tử của MEH-PPV. Như vậy, các tính chất mới của màng tổ hợp so với màng thuần khiết được giải thích là do các biên tiếp xúc cấu trúc MEH-PPV/nc-TiO₂ tồn tại trong polymer. Các biên hạt, cũng như cấu trúc chặt chẽ của chúng tạo bởi tiếp xúc giữa các hạt nano và nền polymer ảnh hưởng rất lớn đến tính chất truyền điện tích trong các lớp polymer của OLED. Có thể thấy, vì TiO₂ có tính chất bán dẫn loại n (vùng cấm rộng), còn MEH-PPV giống bán dẫn loại p, cho nên tiếp xúc giữa các hạt nano TiO₂ và nền polymer MEH-PPV có thể xem như là chuyển tiếp p-n. Độ rộng vùng cấm của TiO₂ là 3,2 eV, nhưng giá trị tuyệt đối của mức năng lượng thấp nhất ở vùng dẫn (so với mức chân không) lại thấp hơn mức thấp nhất của LUMO trong MEH-PPV (có độ rộng vùng cấm 2,8 eV), nên tại biên tiếp xúc sẽ hình thành hàng rào thế giống như hàng rào Schotky đã biết trong bán dẫn vô cơ. Các tính chất quang phát quang và điện phát quang của màng tổ hợp đều liên quan đến rào thế, sự phân ly và truyền điện tích xảy ra tại các biên tiếp xúc nano vô cơ với polymer.

Phổ hấp thụ của màng MEH-PPV thuần khiết và màng mỏng tổ hợp MEH-PPV + nc-TiO₂ được trình bày trên Hình 4.17.



Hình 4.17. Phổ hấp thụ của màng polymer thuần khiết MEH-PPV và các màng tổ hợp NIP-MEH với các nồng độ khác nhau của TiO₂ [Trần Thị Chung Thủy, 2008].

Từ phổ hấp thụ, sử dụng cách xác định vùng năng lượng cấm cho các chất bán dẫn hữu cơ [Chipara M & M. D., 2004], độ rộng vùng cấm của màng NIP-MEH nhận được $E_g \sim 2,25$ eV. Giá trị độ rộng vùng cấm này cho thấy các màng MEH-PPV có bước sóng phát quang nằm trong vùng khả kiến trùng với vùng nhạy nhất của mắt người (550 nm). Bước sóng ứng với đỉnh hấp thụ cũng cho phép lựa chọn được bước sóng kích thích cho phép đo phổ quang phát quang của vật liệu. Hai bước sóng 325 nm (ngắn) và 470 nm (chuẩn) được sử dụng để kích thích huỳnh quang của MEH-PPV và tổ hợp.

Phổ hấp thụ của các mẫu tổ hợp NIP-MEH có hai điểm khác biệt so với phổ hấp thụ của mẫu thuần khiết MEH-PPV: thứ nhất là sự giảm cường độ hấp thụ, thứ hai là có sự dịch nhẹ đỉnh phổ hấp thụ, cả hai đều phụ thuộc vào hàm lượng của TiO_2 trong tổ hợp. Cường độ hấp thụ của các mẫu tổ hợp giảm khi hàm lượng các hạt nano TiO_2 tăng. Điều này có thể do lượng polymer trong màng giảm và tán xạ bức xạ vùng khả kiến trên các biên tiếp xúc nano tăng. Kết quả đo cho thấy độ hấp thụ của màng tổ hợp phụ thuộc vào hàm lượng TiO_2 . Hơn nữa, như đã biết cùng với việc khảo sát trên tổ hợp NIP-PD, đối với các màng có chiều dày như nhau phổ hấp thụ vẫn khác nhau. Điều này chứng tỏ các biên tiếp xúc polymer/nano có ảnh hưởng nhiều đến độ hấp thụ của màng tổ hợp hơn là chiều dày của màng. Bảng 4.7 liệt kê các bước sóng ứng với đỉnh hấp thụ của các mẫu tổ hợp NIP-MEH.

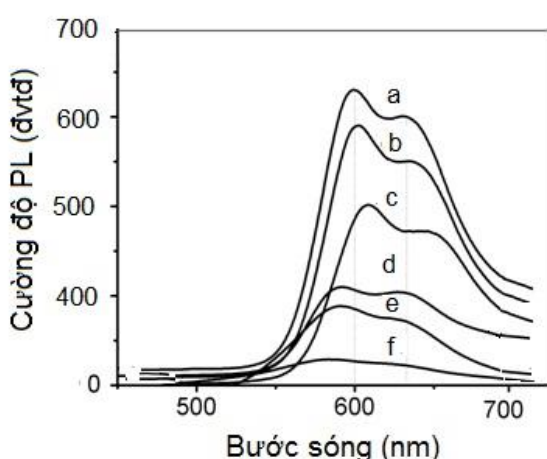
Bảng 4.7. Sự dịch đỉnh phổ hấp thụ của các mẫu tổ hợp NIP-MEH so với mẫu thuần khiết MEH-PPV

Mẫu	Đỉnh phổ hấp thụ (nm)
NIP-MEH0	498
NIP-MEH10	506
NIP-MEH20	509
NIP-MEH25	495
NIP-MEH30	492

Khi hàm lượng TiO_2 tăng (10 %kl. đến 20 %kl.), đỉnh phổ hấp thụ dịch về phía sóng dài (red-shift). Đỉnh phổ hấp thụ của các mẫu NIP-MEH10 và NIP-MEH20 là

506, 509 nm. Kết quả này cho thấy chiều dài liên kết của polymer trong tổ hợp NIP-MEH10 và NIP-MEH20 dài hơn và độ rộng vùng cấm quang nhỏ hơn so với của mẫu thuần khiết NIP-MEH0 [Hang et al., 2005; Ton-That et al., 2008]. Tuy nhiên, khi hàm lượng TiO_2 lớn thì đỉnh phổ hấp thụ của các mẫu tổ hợp lại có sự dịch về phía sóng ngắn (blue-shift). Đỉnh phổ hấp thụ của các mẫu NIP-MEH30, NIP-MEH40 là 495, 492 nm. Điều này chứng tỏ chiều dài liên kết của polymer trong mẫu tổ hợp NIP-MEH30, NIP-MEH40 ngắn hơn và độ rộng vùng cấm lớn hơn so với mẫu thuần khiết. Kết quả này có thể là do mật độ TiO_2 cao đã làm giảm chiều dài liên kết của polymer [Hang et al., 2005; Ton-That et al., 2008].

Trên Hình 4.18 là phổ quang phát quang của màng MEH-PPV thuần khiết và các màng tổ hợp NIP-MEH. Phổ huỳnh quang của màng MEH-PPV thuần khiết và các tổ hợp trải rộng từ bước sóng 570 nm đến 700 nm. Phổ huỳnh quang có hai đỉnh tại bước sóng 600 (đỉnh 1) và 630 nm (đỉnh 2) [Huser & Yan, 2001; Lee et al., 2005. Cường độ huỳnh quang của đỉnh 1 cao hơn đỉnh 2 khi được kích thích bằng chùm tia photon có bước sóng 470 nm.



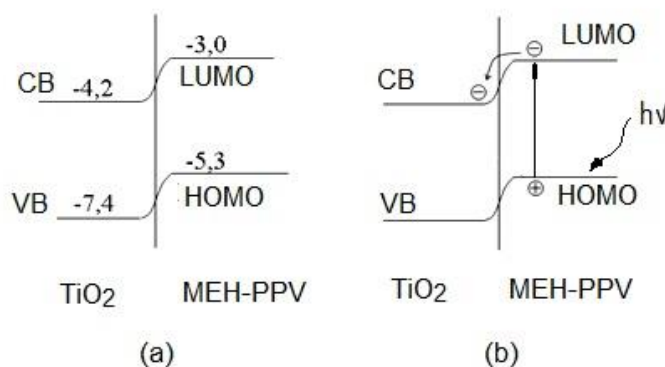
Hình 4.18. Phổ quang phát quang của màng MEH-PPV và các màng tổ hợp NIP-MEH với các hàm lượng khác nhau của TiO_2 . Bước sóng kích thích $\lambda = 470$ nm [Trần Thị Chung Thủy, 2010].

Đỉnh thứ nhất được quy cho dịch chuyển 0-0 của điện tử khi điện tử ở mức năng lượng ứng với số lượng tử $n = 0$ của trạng thái kích thích đơn (singlet) S_1 hồi phục về mức năng lượng ứng với số lượng tử $n = 0$ của trạng thái cơ bản S_0 . Đỉnh thứ hai được quy cho dịch chuyển 0-1 của điện tử khi điện tử hồi phục từ mức năng lượng ứng với

số lượng tử $n = 0$ của trạng thái kích thích đơn S_1 về mức năng lượng ứng với số lượng tử $n = 1$ của trạng thái cơ bản S_0 [Wang et al., 2003; Forrest, 2004].

Phổ quang phát quang của các mẫu tổ hợp NIP-MEH có hình dạng giống với phổ của mẫu thuần khiết, nhưng có hai điểm khác biệt: thứ nhất là cường độ quang phát quang của mẫu tổ hợp giảm (khi được kích bằng ánh sáng có bước sóng 470 nm tương đương khe năng lượng HOMO - LUMO), thứ hai là có sự dịch đỉnh phổ, cả hai đặc điểm này đều phụ thuộc vào hàm lượng của TiO_2 trong tổ hợp.

Sự giảm cường độ quang phát quang của các mẫu tổ hợp so với mẫu thuần khiết (xảy ra khi mẫu được kích thích bằng ánh sáng có bước sóng dài) được gọi là hiệu ứng dập tắt quang phát quang (photoluminescence quenching). Có một số giả thiết được đưa ra để giải thích kết quả này. Tuy nhiên, theo kết quả của chúng tôi thì 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 có tính thuyết phục nhất [Muktha et al., 2007; Carter et al., 1997]. Có thể thấy rõ cơ chế này qua sơ đồ năng lượng của biên tiếp xúc được thể hiện trong Hình 4.19.



Hình 4.19. Sơ đồ mô tả tiếp xúc giữa TiO_2 với MEH-PPV trước (a) và sau kích thích bởi bước sóng $\lambda = 470$ nm (b).

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 TiO_2 (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, tạo ra cặp điện tử - lỗ trống liên kết (exciton). Trong trường hợp có các hạt nanô TiO_2 thì các điện tử trong polymer sau khi nhận được năng lượng kích thích đủ lớn, nhảy từ mức HOMO lên mức LUMO khuếch tán sang vùng dẫn của TiO_2 do mức năng lượng của vùng dẫn TiO_2 gần với

mức năng lượng LUMO của polymer MEH-PPV, đó là hiện tượng truyền điện tích. Do vậy, số lượng điện tử trong polymer MEH-PPV giảm, dẫn đến giảm xác suất hình thành exciton đơn trong polymer dẫn đến giảm cường độ quang phát quang của các mẫu tổ hợp.

Khi tỷ lệ phần trăm khối lượng của TiO_2 trong tổ hợp tăng, diện tích tiếp xúc giữa các hạt nano TiO_2 với nền polymer tăng, số lượng điện tích bị phân ly tại bề mặt tiếp giáp cũng như số lượng điện tử quang phát sinh dịch chuyển từ nền polymer sang hạt nano TiO_2 vì thế cũng tăng lên. Do vậy, số lượng các cặp điện tử - lỗ trống (exciton) trong nền polymer giảm mạnh, dẫn đến xác suất tái hợp phát xạ của cặp điện tử - lỗ trống giảm, làm giảm mạnh cường độ quang phát quang. Đây là kết quả thực nghiệm về hiệu ứng phân ly và truyền điện tích qua các tiếp xúc hạt nano/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 cho linh kiện vì các điện tích có thể truyền qua được các biên tiếp xúc nano nên giảm tần suất bị bắt giữ tại các bẫy trong nền polymer [Hide et al., 1997; Reddy et al., 2006; Yang et al., 2007; Wang M. & Wang X., 2008; Chi et al., 2008]. Điều này sẽ được phân tích kỹ hơn trong phần nghiên cứu về đặc trưng I-V của linh kiện. Hiệu ứng và tính chất dập tắt quang phát quang của các mẫu tổ hợp tương tự kiểu NIP-MEH cũng được nghiên cứu trong công trình [Liu et al., 2008]. Liu và các cộng sự đã chế tạo tổ hợp MEH-PPV với các que nano TiO_2 đường kính 2 - 4 nm, dài 20 - 30 nm, hàm lượng thay đổi từ 20 - 80 %kl. TiO_2 , chiều dài của màng là 100nm. Hiệu ứng dập tắt quang phát quang thu được với tất cả các mẫu tổ hợp, cường độ PL cũng bị dập tắt mạnh khi hàm lượng của TiO_2 tăng. Sự dịch đỉnh phổ huỳnh quang của các màng tổ hợp NIP-MEH so với đỉnh phổ huỳnh quang của màng thuần khiết (Bảng 4.8) còn cho thông tin về chiều dài liên kết của chuỗi polymer trong các màng tổ hợp. Đỉnh phổ huỳnh quang của màng NIP-MEH10, NIP-MEH20 dịch về phía bước sóng dài (red-shift) khi hàm lượng TiO_2 trong tổ hợp tăng, chứng tỏ chiều dài liên kết của chuỗi polymer trong màng tổ hợp NIP-MEH10, NIP-MEH20 tăng so với MEH-PPV thuần khiết. Tuy nhiên khi tiếp tục tăng hàm lượng hàm lượng TiO_2 thì đỉnh phổ huỳnh quang của màng NIP-MEH30, NIP-MEH40, NIP-MEH50 lại dịch về phía sóng xanh so với đỉnh phổ huỳnh quang của màng thuần khiết MEH-PPV.

Bảng 4.8. Sự dịch đỉnh phổ quang phát quang của các mẫu tổ hợp NIP-MEH so với mẫu thuần khiết MEH-PPV

Mẫu	Đỉnh 1(nm)	Đỉnh 2 (nm)
NIP-MEH0	600	630
NIP-MEH10	603	636
NIP-MEH20	608	646
NIP-MEH25	592	628
NIP-MEH30	590	627
NIP-MEH35	586	623

Kết quả này cho thấy chiều dài liên kết của chuỗi polymer trong màng NIP-MEH30, NIP-MEH40, NIP-MEH50 giảm so với chiều dài liên kết của chuỗi trong màng polymer thuần khiết [Wang et al., 2003; Huser & Yan, 2001]. Chiều dài liên kết giảm dẫn đến khoảng cách giữa các mức năng lượng tăng lên, gây nên dịch đỉnh phổ về phía sóng ngắn. Trong các màng tổ hợp chiều dài liên kết của chuỗi polymer trong màng NIP-MEH10, NIP-MEH20 cũng lớn hơn chiều dài liên kết của chuỗi polymer trong màng NIP-MEH30, NIP-MEH40, NIP-MEH50.

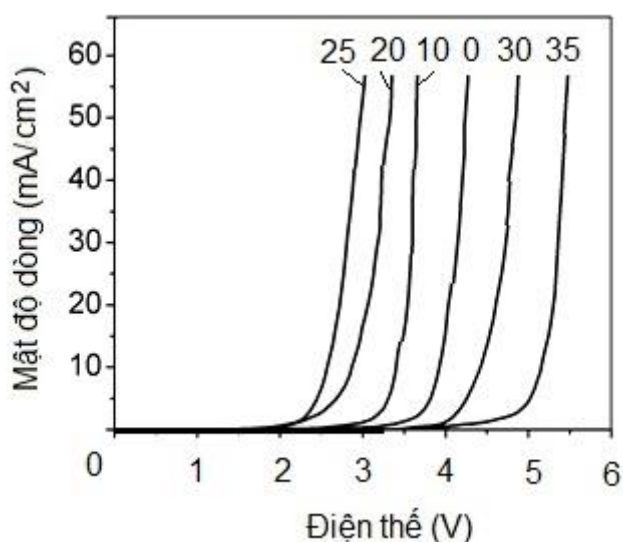
b. Linh kiện cấu trúc ITO/NIP-PD15/MEH-PPV+nc-TiO₂/Al

Trên Bảng 4.9 liệt kê kí hiệu các linh kiện OLED sử dụng màng tổ hợp MEH-PPV + nc-TiO₂ (NIP-MEH) làm lớp phát quang và các thông số đặc trưng cho cấu trúc của linh kiện.

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 4.20). Điện áp hoạt động của O-NIP-MEH0 có giá trị 5,0 V trong khi đó các giá trị điện áp hoạt động của các OLED tổ hợp giảm dần, với các giá trị 4,2V, 3,7V, 3,2V, 2,7V và 2,2 V tương ứng các linh kiện O-NIP-MEH35, O-NIP-MEH30, O-NIP-MEH25, O-NIP-MEH10 và O-NIP-MEH20. Điện áp hoạt động của O-NIP-MEH20 có giá trị nhỏ nhất, tương ứng với tổ hợp có hàm lượng 20 %kl. nc-TiO₂.

Bảng 4.9. Kí hiệu và cấu trúc của các linh kiện OLED O-NIP-MEH

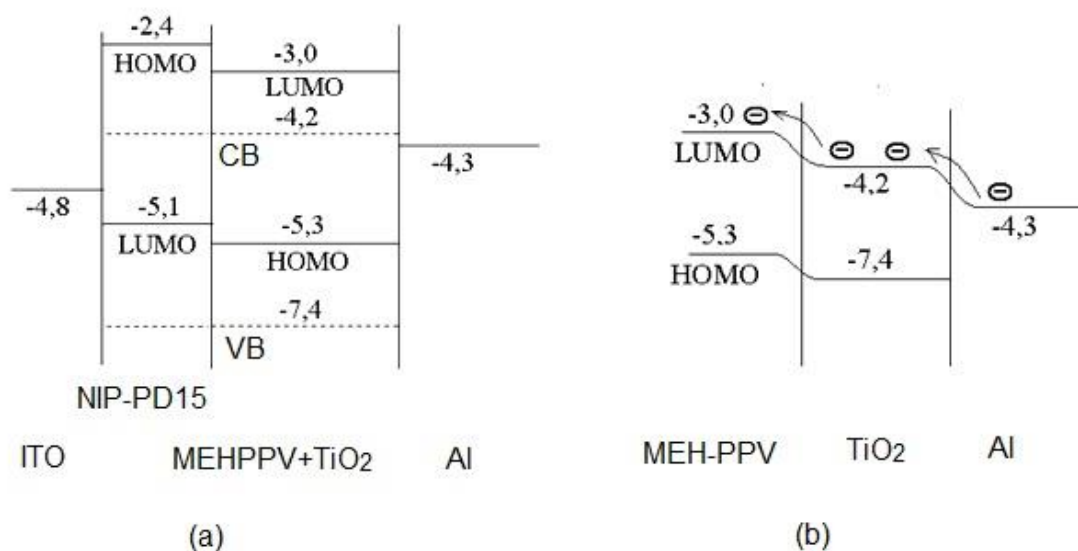
Tên linh kiện	Cấu trúc	Kích thước linh kiện
O-NIP-MEH0	ITO/NIP-PD15/NIP-MEH0/Al	- Diện tích: 4 mm ² . - Chiều dày các lớp: ITO, 100 nm NIP-PD15, 100 nm NIP-MEH, 150 nm Al, 200nm).
O-NIP-MEH10	ITO/NIP-PD15/NIP-MEH10/Al	
O-NIP-MEH20	ITO/NIP-PD15/NIP-MEH20/Al	
O-NIP-MEH25	ITO/NIP-PD15/NIP-MEH25/Al	
O-NIP-MEH30	ITO/NIP-PD15/NIP-MEH30/Al	
O-NIP-MEH35	ITO/NIP-PD15/NIP-MEH35/Al	



Hình 4.20. Đặc trưng I-V của các OLED cấu trúc ITO/NIP-PD15/NIP-MEH/Al ngay sau khi chế tạo [Trần Thị Chung Thủy, 2010].

Hình 4.21 là sơ đồ cấu trúc vùng năng lượng của các lớp chuyển tiếp trong OLED cấu trúc ITO/NIP-PD15/MEH-PPV + TiO₂/Al. Chiều cao rào thế giữa anốt ITO và lớp phát quang MEH-PPV là $\Phi_h = 0,5$ eV, giữa catốt Al và MEH-PPV là $\Phi_e = 1,3$ eV. Với chiều cao rào thế này, các lỗ trống dễ dàng được bơm từ anốt vào mức HOMO của MEH-PPV, điện tử dễ dàng được bơm từ các catốt Al vào mức LUMO của MEH-PPV.

Giản đồ năng lượng còn cho thấy vùng dẫn của nanô bán dẫn vô cơ TiO_2 được đan xen, lồng vào trong vùng cấm của polymer MEH-PPV, vùng hoá trị của TiO_2 đan xen vào vùng HOMO của MEH-PPV, tạo ra các mức năng lượng phụ trong vùng cấm và vùng HOMO của polymer. Như đã biết trong các polymer dẫn, điện tích nói chung đặc biệt là điện tử - loại hạt tải có tần suất bị bắt giữ tại các sai hỏng, các lỗ rỗng, xóp, các mức tạp chất... trong các chuỗi polymer lớn hơn [Huang et al., 2004], do đó làm giảm xác suất hình thành các exciton singlet trong lớp phát quang, do vậy làm giảm hiệu suất của linh kiện OLED.



Hình 4.21. Giản đồ năng lượng của OLED "ITO/NIP-PD15/MEHPPV+ TiO_2 /Al" (a) và sự truyền điện tử từ catôt Al qua các biên tiếp xúc dị chất Al/ TiO_2 và TiO_2 /MEH-PPV dưới tác dụng của điện trường với sự uốn cong vùng năng lượng tại biên tiếp xúc (b).

Nhờ có các mức năng lượng trung gian như minh họa trên Hình 4.30b mà các điện tích, đặc biệt là điện tử có thể vượt qua các biên tiếp xúc dị chất MEH-PPV/ TiO_2 một cách dễ dàng hơn, do đó xác suất hình thành các exciton tăng lên. Từ sơ đồ các mức năng lượng trên biên tiếp xúc còn nhận thấy, điện tử cũng dễ dàng phun từ catôt vào mức LUMO của MEH-PPV hơn. Do vậy, số lượng cũng như sự cân bằng tốc độ tiêm điện tích vào lớp phát quang MEH-PPV được cải thiện nhờ có thêm lớp truyền lỗ trống (tổ hợp của PEDOT). Trong khi đó TiO_2 trong MEH-PPV có tác dụng thúc đẩy điện tử chuyển động từ catôt Al vào lớp phát quang.

Các kết quả trên cho thấy OLED sử dụng tổ hợp MEH-PPV + nc- TiO_2 làm lớp phát quang có hiệu suất phát quang cao hơn (được phân tích định tính dựa vào điện

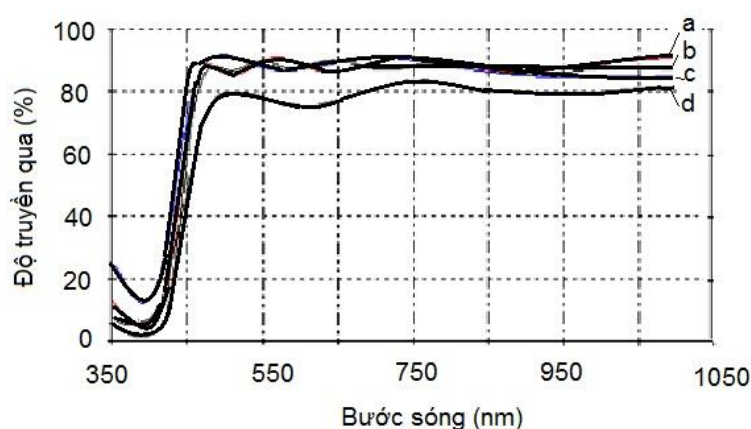
áp ngưỡng hoạt động giảm và cường độ dòng chảy qua linh kiện tăng) so với OLED sử dụng lớp phát quang polymer thuần khiết.

4.1.3. OLED với cấu trúc đầy đủ các lớp tổ hợp nanô

a. Lớp truyền điện tử $\text{Alq}_3/\text{nc-LiF}$

Vật liệu hữu cơ Alq_3 được sử dụng làm lớp ETL, còn màng siêu mỏng nc-LiF (dưới 10 nm) được sử dụng làm lớp tiếp xúc nông (Shallow Contact Layer, SCL) trong OLED. LiF được chế tạo bằng cách bốc bay nhiệt lên trên Alq_3 để tạo tiếp xúc Al/LiF/Alq_3 thay cho tiếp xúc Al/Alq_3 , nhằm làm tăng mật độ điện tử tiêm từ catôt vào Alq_3 , góp phần nâng cao hiệu suất của OLED. Chuyển tiếp $\text{Alq}_3/\text{nc-LiF}$ được gọi là vật liệu lai (hay tổ hợp kiểu PON) có tác dụng truyền hạt tải vào trong lớp phát quang.

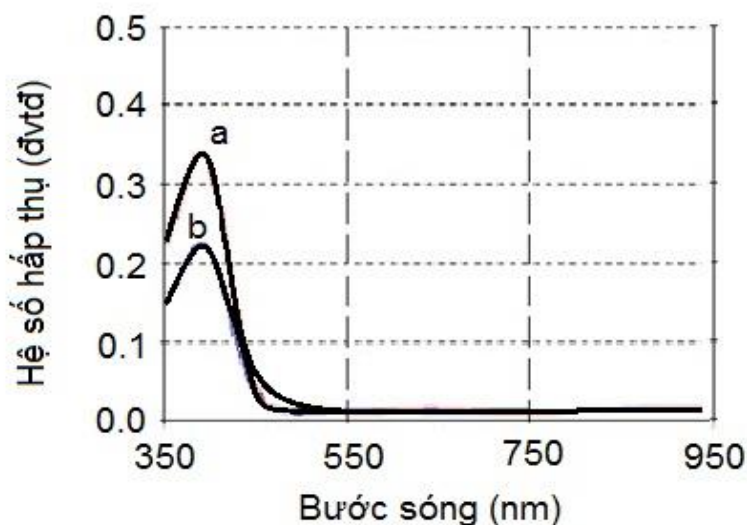
Cũng giống như màng Alq_3 thuần khiết, màng tổ hợp $\text{Alq}_3/\text{nc-LiF}$ có độ truyền qua cao trong vùng khả kiến. Với độ trong suốt đạt được trên 80% (Hình 4.22), màng mỏng $\text{Alq}_3/\text{nc-LiF}$ ngoài tác dụng làm lớp truyền điện tử còn có vai trò tạo tiếp xúc tốt với catôt nhờ sự có mặt của LiF. Hơn nữa sử dụng LiF/Al làm catôt góp phần giảm thiểu độc hại so với catôt kim loại khác như Cd, Mg, v.v...



Hình 4.22. Phổ truyền qua của các màng Alq_3 có chiều dày 70 nm (a), 75 nm (b), 80 nm (c) và tổ hợp Alq_3/LiF dày 90 nm (d) [Trần Thị Chung Thủy, 2010]

Hình 4.23 thể hiện phổ hấp thụ của màng Alq_3 và màng tổ hợp Alq_3/LiF . Phổ hấp thụ của màng tổ hợp $\text{Alq}_3/\text{nc-LiF}$ có đỉnh hấp thụ tương tự như của màng Alq_3 nhưng độ hấp thụ giảm khi độ dày của màng tăng. Kết quả cho thấy, màng tổ hợp

$\text{Alq}_3/\text{nc-LiF}$ có độ rộng vùng cấm không thay đổi so với độ rộng vùng cấm của Alq_4 .



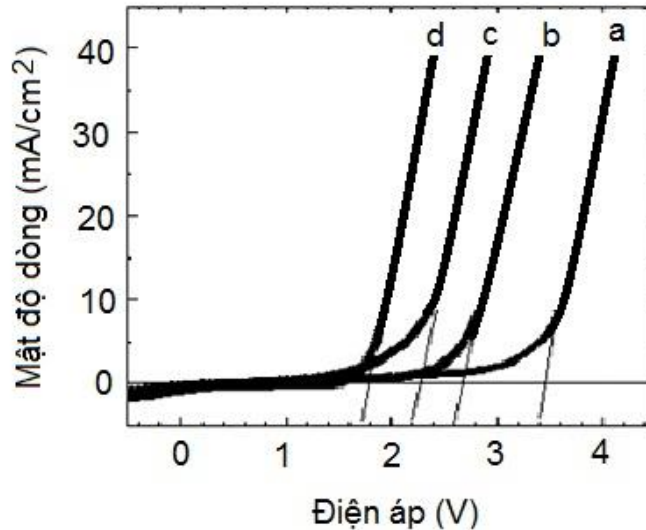
Hình 4.23. Phổ hấp thụ của màng truyền điện tử Alq_3 thuần khiết (a) và tổ hợp hữu cơ/vô cơ Alq_3/LiF (b) [Dinh et al., 2004]

b. Linh kiện

Để khảo sát ảnh hưởng của các vật liệu tổ hợp nano lên điện thế ngưỡng hoạt động của OLED, các tác giả trong [Dinh et al., 2009] đã chế tạo linh kiện với cấu trúc từ đơn lớp đến đa lớp polymer và đầy đủ các lớp (anôt, HTL, EML, SCL và catôt). 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 EML 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)

Hình 4.33 trình bày kết quả khảo sát đặc trưng I-V của các OLED kể trên.



Hình 4.24. Đặc trưng I-V của các linh kiện có cấu trúc khác nhau: SMED (a), PPMD (b) PMCD (c) và MMCD (d) [Dinh et al, 2009].

Từ các kết quả nhận được có thể nhận thấy:

- (i) Điện thế ngưỡng hoạt động của các linh kiện SMED, PPMD, PMCD và MMCD có các giá trị tương ứng 3,4V, 2,6V, 2,2 và 1,7 V. Đối với linh kiện đầy đủ các lớp như MMCD, cả điện thế ngưỡng và dòng ngược đều có giá trị nhỏ nhất. Điều này 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 đa lớp MMCD có hiệu suất phát quang lớn nhất.
- (ii) PEDOT tinh khiết 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 nano 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).

Như đã biết, ảnh hưởng của các lớp HTL, ETL và SCL lên đặc trưng I-V đã được chứng minh là do quá trình cân bằng tốc độ tiêm điện tử và lỗ trống từ các điện cực vào trong lớp phát quang. Tuy nhiên, nguyên nhân các hạt nano tinh thể trộn vào

polymer có thể cải thiện hiệu suất phát quang của OLED cho đến nay vẫn gây nhiều tranh luận. Các kết quả thực nghiệm nhận được trong [Dinh et al., 2009] phù hợp với mô hình của Carter và các cộng sự [Carter et al., 1997]. Nhóm tác giả này đề xuất cách giải thích sự tăng hiệu suất của linh kiện có thể do sự thay đổi hình thái học của linh kiện khi có các hạt nano trong tổ hợp. Trong quá trình quay của phương pháp quay phủ li tâm, các hạt nano bị “văng” mạnh vào polymer do tác dụng của lực tĩnh điện, và sau đó lực mao dẫn có thể cuốn dung dịch MEH-PPV vào các khe trống nhỏ xung quanh các hạt nano. Do đó các khuyết tật như lỗ hổng (tâm bắt hạt tải) được loại trừ. Hơn nữa bề mặt trên cùng các lớp polymer trở nên nhám hơn, khi bốc bay lớp SCL và màng nhôm (catôt) lên trên tạo ra biên tiếp xúc với điện trở nhỏ nhất (tiếp xúc Ômic tốt hơn). Ngoài ra, sự phân ly và truyền điện tích tại các biên tiếp giáp nano/polymer là do quá trình tiêm điện tích, đặc biệt là điện tử vào trong polymer cũng trở nên tốt hơn làm giảm chiều cao rào thế tại các biên tiếp xúc. Do vậy điện áp làm việc của OLED tổ hợp giảm so với điện áp làm việc của OLED thuần khiết. Tại điện áp thấp, sự tiêm điện tích vào lớp phát quang được cho là bị catôt hạn chế, đoạn tăng rất dốc của đặc trưng I-V của diốt tổ hợp cho thấy sự tiêm điện tích tại catôt đang xảy ra - nguyên nhân có thể do bề mặt nhám của màng tổ hợp cấu trúc nano. Tại điện áp cao hơn, sự truyền điện tích vào lớp phát quang MEH-PPV làm xuất hiện vùng điện tích không gian tới hạn. Đây cũng là ưu điểm của màng tổ hợp MEH-PPV + nc-TiO₂ sử dụng làm lớp phát quang, cũng như các màng tổ hợp PEDOT + nc-TiO₂ hay PVK + nc-TiO₂ làm lớp truyền lỗ trống. Hiệu suất điện phát quang của OLED có thể xác định bằng công thức đã biết, xem (3.1) ở Chương 3.

Như đã biết, độ linh động của điện tử và lỗ trống là khác nhau, hơn nữa trong các polymer dẫn, do có nhiều các lỗ hổng nên các điện tử dễ bị bắt. Do vậy, khi được bơm từ các điện cực vào trong nền polymer, rất khó để tạo ra sự cân bằng của dòng tiêm điện tử và dòng tiêm lỗ trống. Điều này dẫn đến hiệu suất không cao của các OLED sử dụng màng polymer thuần khiết. Tuy nhiên khi có mặt các hạt nano vô cơ trong polymer, chúng tạo ra các biên tiếp xúc nano/polymer (sự tồn tại các biên này đã được kiểm chứng từ ảnh FESEM, phổ PL và Raman như đã phân tích ở trên), các điện tử sau khi được bơm vào từ catôt có thể truyền qua các biên tiếp xúc này, do đó tránh bị rơi vào các lỗ hổng trên.

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 η_r và ϕ_r . Do đó hiệu suất lượng tử điện phát quang của OLED đa lớp trong đó sử dụng màng tổ hợp cấu trúc nano làm lớp phát quang

hoặc lớp truyền lỗ trống cao hơn so với OLED đa lớp chỉ sử dụng các màng polymer thuần khiết và OLED đơn lớp. Sự đánh giá chính xác về hiệu suất lượng tử điện phát quang của OLED đa lớp sẽ được nghiên cứu sâu hơn trong các công trình tiếp theo khi sử dụng hệ đo đặc trưng điện phát quang của linh kiện.

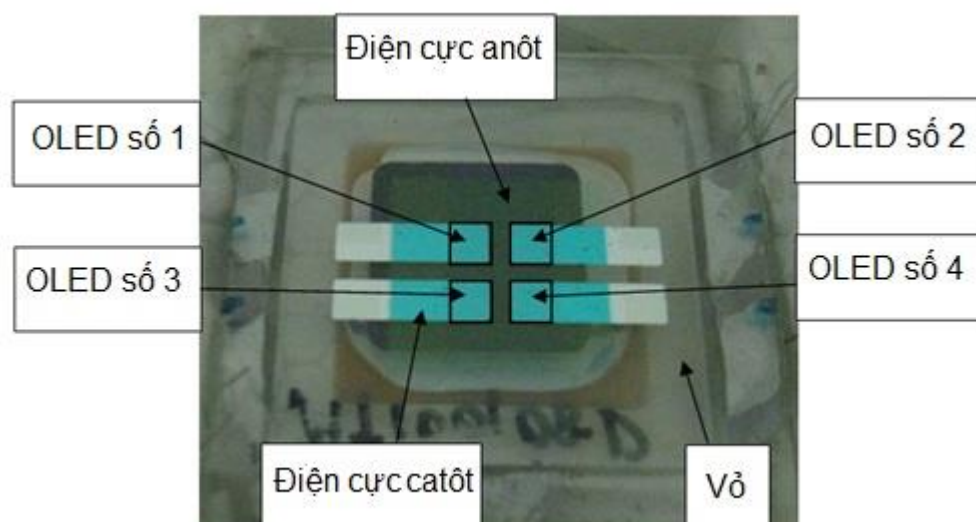
4.1.4. Đặc trưng tính chất của đèn chuẩn sử dụng trong hệ Everfine YT1000 và LCS-100

Tổ hợp phát quang, truyền điện tử và lỗ trống trong OLED nói riêng và trong các linh kiện phát quang bán dẫn nói chung là rất quang trọng. Từ các kết quả AFM, FE-SEM, PL và I-V, bước đầu có thể đánh giá được chất lượng của các lớp màng sử dụng trong OLED. Tuy nhiên, kết quả đo đặc các đặc trưng phát quang của linh kiện sẽ là thông số quan trọng để đánh giá chất lượng của chúng. Các thiết bị sử dụng để khảo sát các linh kiện như OLED, LED được dùng nhiều là hệ điện phát quang sử dụng quả cầu tích phân. Với mỗi hệ quả cầu tích phân, đèn chuẩn là nguồn sáng không thể thiếu được và đóng vai trò quan trọng trong việc so sánh, đánh giá các đặc trưng của mẫu (OLED, WLED). Hai hệ được đo đặc trưng của linh kiện là hệ Everfine YT1000 và LCS-100. Đèn chuẩn sử dụng trong hệ Everfine YT1000 là đèn halogen 10 W, có phân bố phổ năng lượng từ $380 \div 800$ nm. Đèn chuẩn có tọa độ màu ($x=0,439$; $y=0,404$), quang thông 1461,1 lm, Hệ số hoàn màu 99,9 và nhiệt độ màu là 3000 K. Đèn chuẩn sử dụng trong hệ LCS-100 cũng là đèn halogen nhưng có công suất 5 W, có phân bố phổ năng lượng đo được từ $360 \div 1000$ nm. Kết quả cho thấy đèn chuẩn có tọa độ màu ($x=0,3319$; $y=0,3321$), quang thông là 728 lm; hệ số hoàn màu là 95,2 và nhiệt độ màu là 5525 K.

Độ ổn định của đèn chuẩn cũng rất quan trọng trong việc đánh giá độ ổn định của các LED, OWLED chế tạo. Chính vì vậy, đèn chuẩn cũng được khảo sát độ ổn định theo thời gian. Kết quả khảo sát độ ổn định theo thời gian của đèn chuẩn được đánh giá qua các đại lượng: Quang thông (lm), nhiệt độ màu - CCT và Hệ số hoàn màu CRI. Kết quả được trình bày trong phần khảo sát các thông số của LED và OLED chế tạo.

a. Sơ đồ mạch điện khảo sát các đặc trưng của OLED đã đóng vỏ

Các OLED chế tạo được khảo sát đặc trưng I-V, phổ điện phát quang và độ ổn định theo thời gian bằng hệ điện quang kết hợp quả cầu tích phân LCS-100. OLED được cấp điện áp thuận, với điện áp khoảng 6-9 V. Có 4 OLED được khảo sát lần lượt từng OLED đơn, khảo sát theo cặp mắc song song 2 OLED và 4 OLED (Hình 4.25).



Hình 4.25. Ảnh chụp OLED đã đóng gói (mặt sau) [Nguyễn Năng Định, 2014].

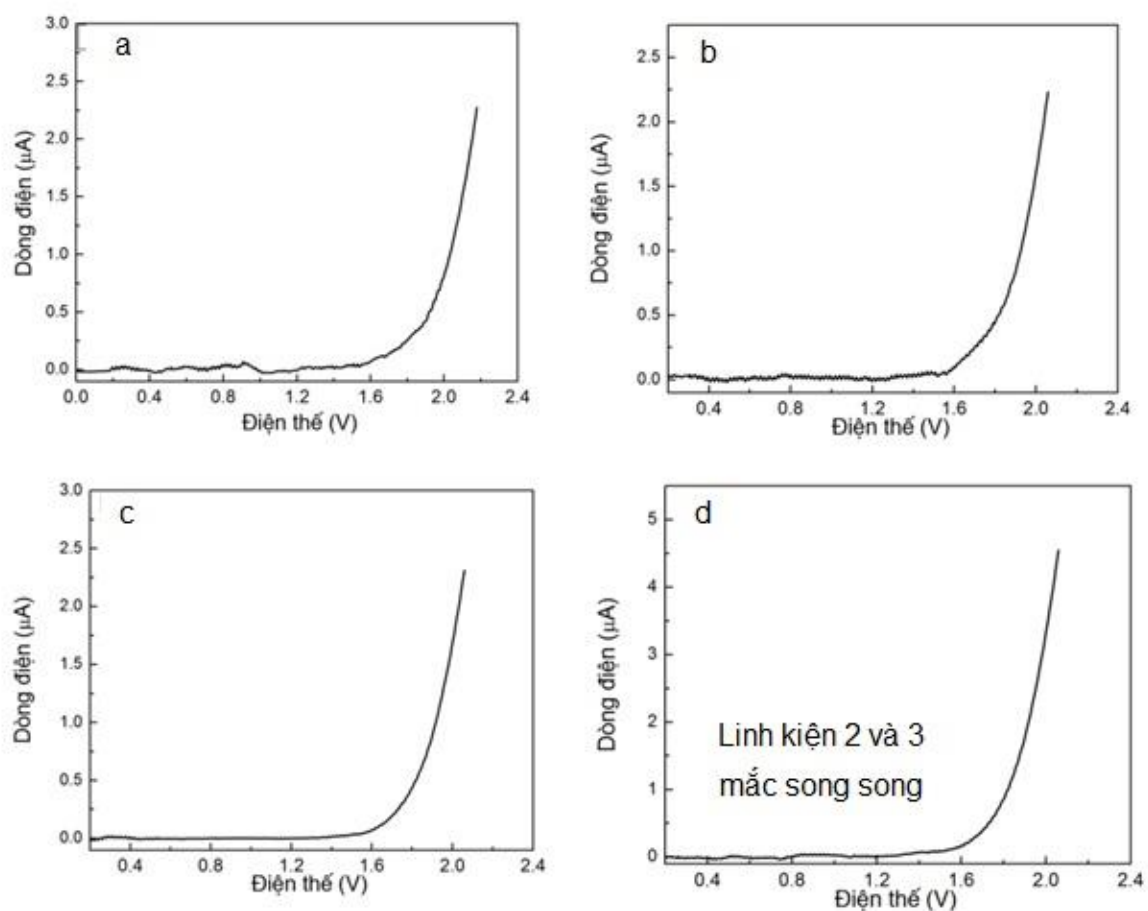
b. Khảo sát đặc tuyến dòng thế của linh kiện

Trên Hình 4.26 là đường cong I-V đo được trên các OLED mắc đơn chiếc và mắc song song hai linh kiện [Đỗ Ngọc Chung, 2014].

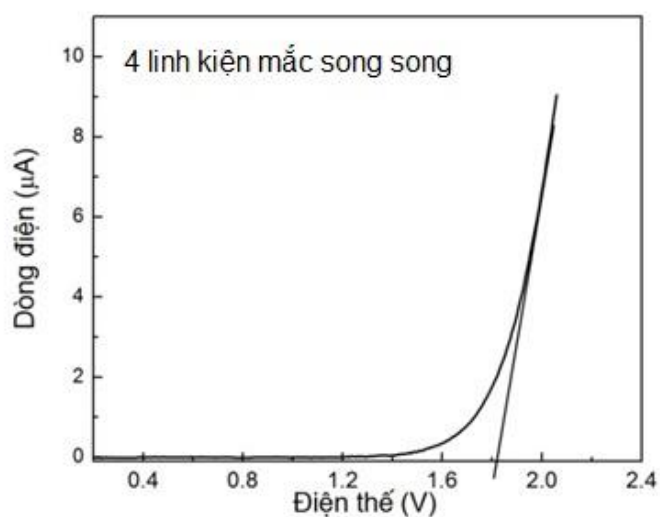
Hình 4.26 cho thấy điện thế mở (hay điện thế làm việc) vào khoảng $1,75 \div 1,8$ V. Giá trị điện thế mở của OLED đóng vỏ lớn hơn các linh kiện chưa đóng vỏ là do khi đóng vỏ có sử dụng lớp hợp kim chứa Cr phủ trên Ktốt để bảo vệ điện cực. Điện trở của lớp này cùng với điện trở của các tiếp xúc và dây dẫn khiến cho điện thế làm việc tăng lên chút ít (khoảng 0,06 V).

Kết quả khảo sát mật độ dòng trong khi OLED chiếu sáng cho thấy các OLED hoạt động với mật độ dòng khá nhỏ, trung bình khoảng $5,625 \text{ mA/cm}^2$. Giá trị này so với mật độ dòng của WLED khi hoạt động là rất nhỏ. Với dòng nhỏ như vậy thì nhiệt lượng tỏa ra khi OLED hoạt động không đáng kể. Đây là một đặc điểm nổi bật khiến cho OLED sẽ là nguồn sáng rắn trong thế kỷ này. Thế mở của các OLED số 1, 2, 3 và cặp song song số 2,3 vào khoảng $1,75 \div 1,8$ V.

Với cấu hình 4 linh kiện OLED mắc song song thì đặc trưng I-V, khi điện áp đặt vào là 6 V, dòng điện đo được là khoảng $10 \text{ }\mu\text{A}$, thế mở vào khoảng 1,81 V. Trên thực tế OLED có công suất cực đại khi đặt ở điện áp 6 V và dòng đạt khoảng $900 \text{ }\mu\text{A}$ (Hình 4.27).



Hình 4.26. Đặc trưng I-V của OLED: OLED số 1 (a), OLED số 2 (b), OLED số 3 (c), 2 OLED mắc song song (d) [Đỗ Ngọc Chung, 2014].



Hình 4.27. Đặc tuyến I-V của 4 OLED.

Từ các thông số về điện cho thấy với 4 OLED chế tạo có công suất tiêu thụ điện năng khá nhỏ, vào khoảng 5,4 mW. Với công suất tiêu thụ như vậy là rất nhỏ so với công suất tiêu thụ của LED vô cơ (loại WLED sử dụng cho chiếu sáng thường có công suất từ 1W) và nhỏ hơn rất nhiều so với công suất tiêu thụ của các đèn hiện tại như đèn huỳnh quang, compact, v.v...

c. Tính chất điện phát quang của OLED đóng vỏ

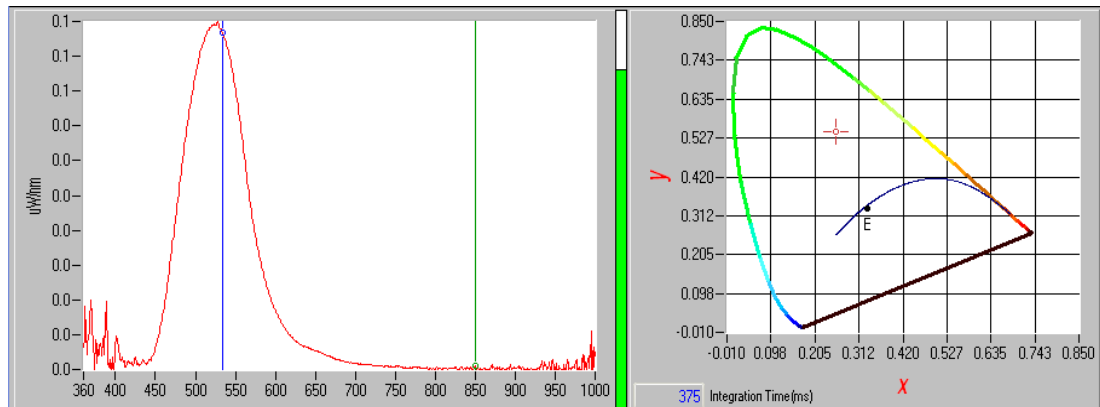
Do bốn OLED được mắc song song, với thể mở của các OLED là gần như nhau nên khi điện áp được điều chỉnh qua mức 1.7 V, các OLED bắt đầu phát sáng. Trên Hình 4.28 là ảnh chụp bốn OLED đang phát sáng với điện áp đặt vào 6 V, mật độ dòng điện đo được là 5,625 mA/cm². Ảnh này cho thấy bề mặt của OLED phát sáng có độ đồng đều cao.



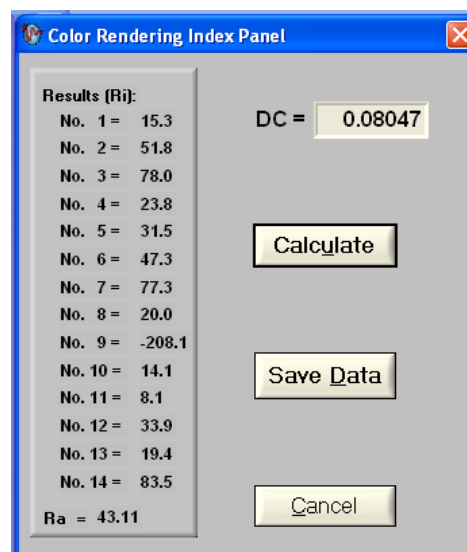
Hình 4.28. Ảnh OLED đang phát sáng (mặt trước): bốn OLED mắc song song với điện áp đặt vào 6 V [Nguyễn Năng Định, 2014].

Hình 4.29 là kết quả phân bố phổ năng lượng và biểu đồ màu của OLED. OLED chế tạo được có phổ phát xạ từ 450 nm đến 600 nm. OLED có tọa độ màu là $x=0,2567$, $y=0,5447$, nhiệt độ màu 7061 °K và quang thông khoảng 0,24 lm. 4 OLED chế tạo được với quang thông nhỏ hơn nhiều so với một LED vô cơ (với LED vô cơ 1 W, quang thông khoảng 15 lm). Tuy nhiên, với diện tích của OLED là khoảng 4 x 2 x 2 mm² thì quang thông như vậy cũng là khá lớn. Giả sử nếu ta tăng diện tích của OLED lên cỡ 30 lần (diện tích OLED khoảng 5x5 cm) thì quang thông đạt được có thể so sánh với LED vô cơ 1 W. Nhìn bằng mắt thường ta cũng cảm nhận được OLED có ánh sáng trắng xanh với thành phần phổ mạnh nhất là vùng xanh lá cây 530

nm. Từ kết quả khảo sát cũng đo được Hệ số hoàn màu CRI của OLED chế tạo là 43,11 (Hình 4.30). Hệ số hoàn màu này kém xa so với các đèn chiếu sáng bây giờ (CRI: 70÷100). Chúng ta biết rằng Hệ số hoàn màu của một nguồn sáng được đánh giá bằng cách so sánh với 14 màu chuẩn. Từ kết quả phổ điện quang của OLED (0) cho thấy OLED chế tạo được còn thiếu nhiều màu phần xanh dương và màu đỏ. Đây cũng chính là nguyên nhân khiến cho OLED có Hệ số hoàn màu thấp. Công suất quang của 4 OLED có được là 44,4 lm/W.



Hình 4.29. Kết quả Phổ công suất và biểu đồ màu của OLED.

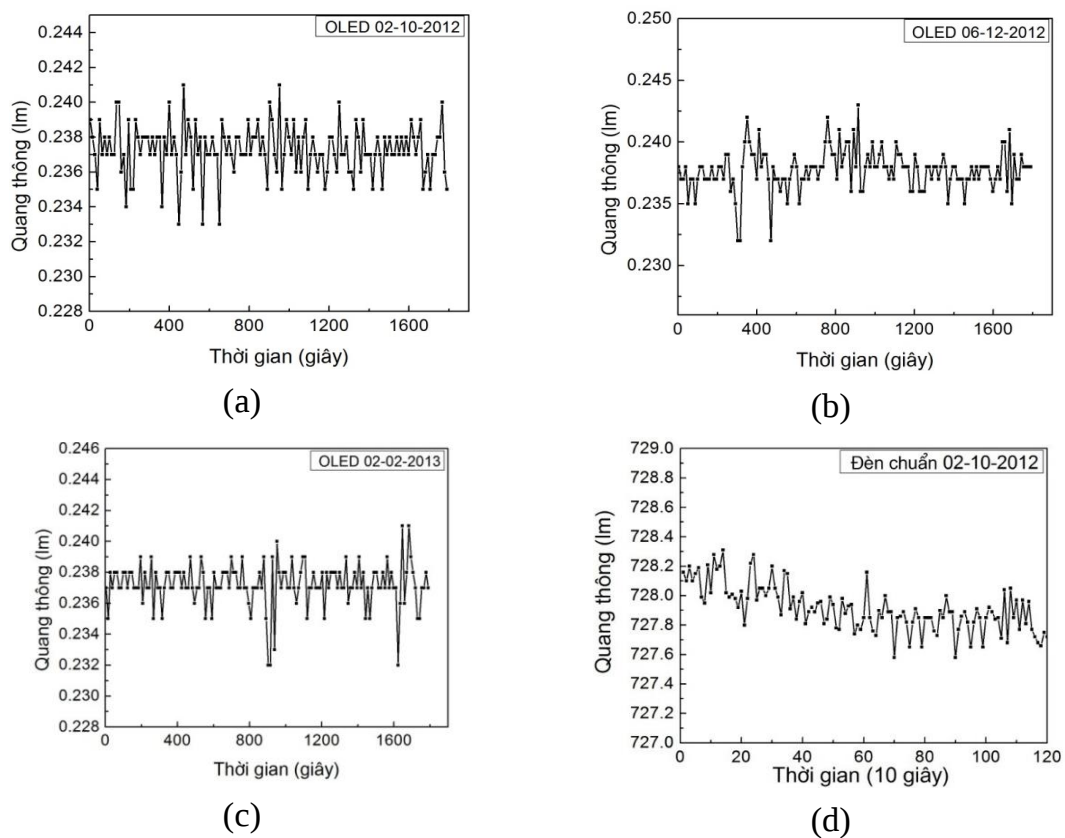


Hình 4.30. Kết quả tọa độ màu của OLED

4.2. Độ ổn định của OLED theo thời gian

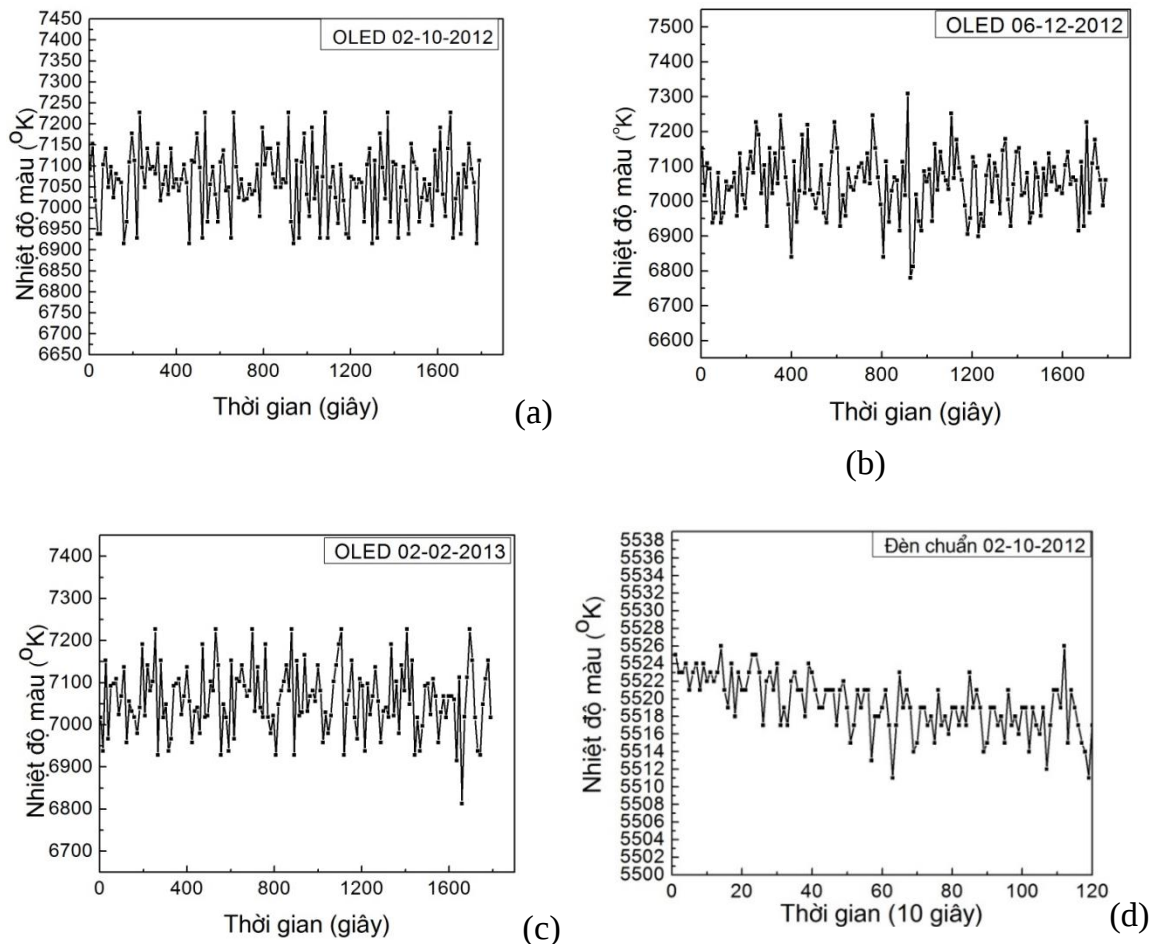
Để đánh giá độ ổn định của OLED, cần phải có phương pháp riêng để khảo sát. Điều kiện hiện nay của phòng thí nghiệm chưa cho phép khảo sát độ ổn định cũng như

tuổi thọ của các OLED trong thời gian dài. Tuy nhiên các OLED được khảo sát độ ổn định theo thời gian bằng hệ LCS-100. Thông qua độ ổn định của quang thông, Hệ số hoàn màu CRI và nhiệt độ màu (CCT) của OLED ta có thể đánh giá được ổn định của OLED. Các OLED được bảo quản trong điều kiện không khí bình thường và được đo kiểm tra định kỳ vào các thời gian: tháng 10/2012; 12/2012; 01/2013 với thời gian đo 30 phút. Quá trình đo đạc được thực hiện trên hệ LCS-100. Kết quả thu được là độ ổn định theo thời gian của các đại lượng như: Quang thông (lm), nhiệt độ màu CCT (K), Hệ số hoàn màu CRI. 4 OLED được mắc song song với điện áp thuận 9 V được cấp bởi nguồn nuôi Keithley 2602A. Hình 4.31 là độ ổn định theo thời gian của quang thông của cặp 4 OLED được khảo sát lần 1, lần 2, lần 3 lần lượt theo các ngày 02/10/2012, 06/12/2012, 02/01/2013 và quang thông của đèn chuẩn. Kết quả đo được quang thông của OLED là khoảng 0,2375 lm. Quang thông của OLED là khá ổn định với độ thăng giáng là 1,7%; 2,1% và 1,9% đối với các lần khảo sát 1, 2, 3 và đèn chuẩn có độ thăng giáng là 1,7%. Độ thăng giáng ở đây là tỷ lệ phần trăm giữa hiệu của quang thông lớn nhất với quang thông nhỏ nhất trên quang thông trung bình. So với các LED vô cơ thì 4 OLED này có quang thông khá ổn định trong khoảng thời gian khảo sát.



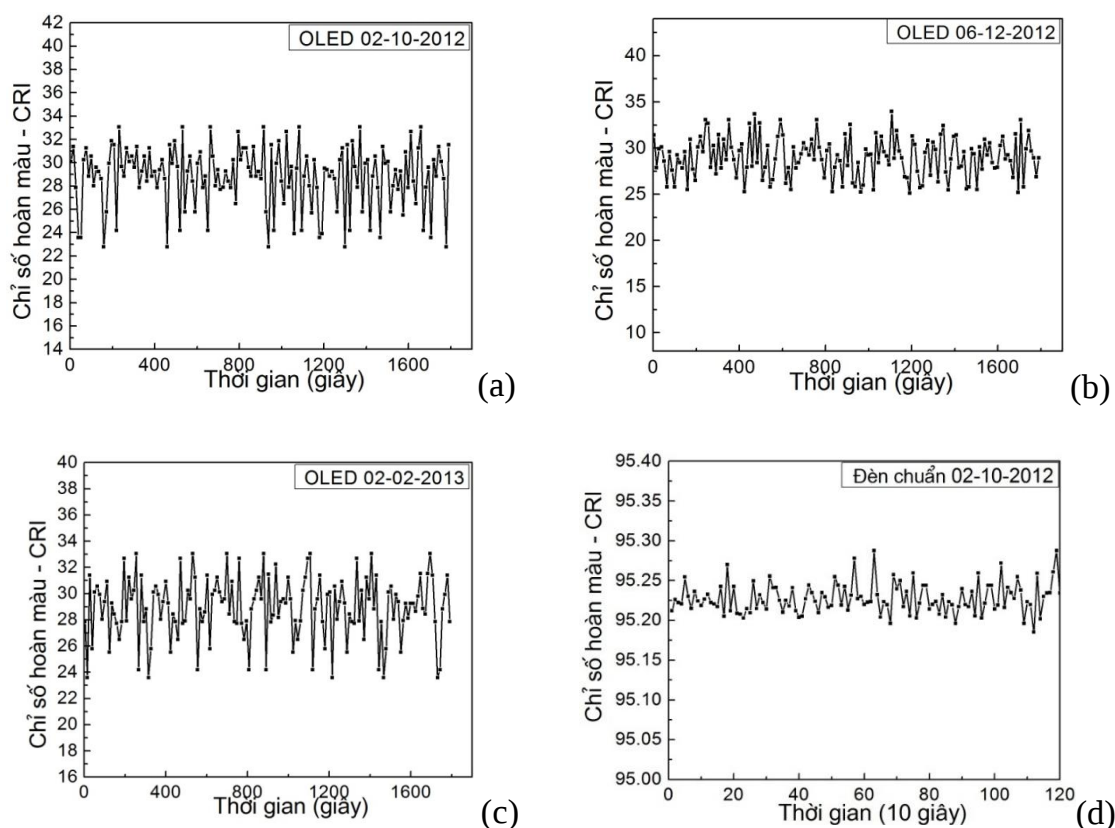
Hình 4.31. Độ ổn định theo thời gian của quang thông 4 OLED: khảo sát lần 1 (a), lần 2 (b), lần 3 (c) và đèn chuẩn loại 5 W (d) [Đỗ Ngọc Chung, 2014].

Tương tự kết quả độ ổn định theo thời gian của quang thông, Hình 4.32 là kết quả độ ổn định theo thời gian của nhiệt độ màu của cặp 4 OLED và đèn chuẩn theo thời gian.



Hình 4.32. Độ ổn định theo thời gian của nhiệt độ màu 4 OLED: khảo sát lần thứ nhất (a), lần thứ 2 (b) và lần thứ 3 (c) và đèn chuẩn loại 5 W(d) [Đỗ Ngọc Chung, 2014].

Từ các hình trên nhận thấy OLED sau khi đóng vỏ có nhiệt độ màu thăng giáng tương ứng trong các lần khảo sát 1, 2, 3 là 2,2%, 4,9%, 2,9% đo trong độ thăng giáng của đèn chuẩn là 0,1%. Hình 4.33 kết quả khảo sát sự ổn định của hệ số hoàn màu (CRI) theo thời gian của OLED.



Hình 4.33. Độ ổn định theo thời gian của hệ số hoàn màu của 4 OLED: khảo sát lần thứ 1 (a), lần thứ 2 (b) và lần thứ 3 (c); Đèn chuẩn (d) [Đỗ Ngọc Chung, 2014].

Từ kết quả cho thấy OLED chế tạo có Hệ số hoàn màu có độ thăng giáng tương ứng trong các lần khảo sát 1, 2, 3 là 17%, 15% và 16% và đèn chuẩn là 0,05.

Từ những kết quả khảo sát của OLED trên ta thấy OLED với cấu trúc ITO/PEDOT+TiO₂/MEH-PPV+TiO₂/Alq₃/LiF(0,5)/Al OLED chế tạo có hệ số hoàn màu, quang thông và hiệu suất quang thu được còn thấp. Để có thể ứng dụng cho chiếu sáng cần phải cải thiện được quang thông cũng như Hệ số hoàn màu. Để có thể cải thiện được Hệ số hoàn màu cần chế tạo lớp tổ hợp phát quang với nhiều thành phần polymer khác có phổ bức xạ trong vùng xanh dương và vùng màu đỏ. Quang thông của OLED có thể được cải thiện với diện tích OLED lớn hơn.

4.3. Quy trình chế tạo OLED từ các tổ hợp NIP

Chi tiết về quy trình chế tạo OLED có thể tham khảo thêm trong báo cáo [Nguyễn Năng Định, 2014].

Cấu tạo của một điốt phát quang hữu cơ OLED bao gồm: trên đế thủy tinh lần lượt được phủ các lớp màng mỏng dẫn điện trong suốt TCE (Anôt), lớp truyền lỗ

trống (HTL), lớp phát quang (EML), lớp truyền điện tử (ETL) và lớp tiếp xúc nòng LiF/AL (Catôt). Các điện cực lần lượt được nối với anôt và catôt để tạo thành linh kiện OLED. Linh kiện OLED này được bao bọc trong vỏ gồm lớp keo UV và lớp hút ẩm. Khi các điện cực của linh kiện OLED được nối với nguồn điện một chiều, điện năng được chuyển đổi thành ánh sáng phát ra qua tấm nền thủy tinh như được thể hiện bởi các mũi tên song song nhau trên Hình 4.34.

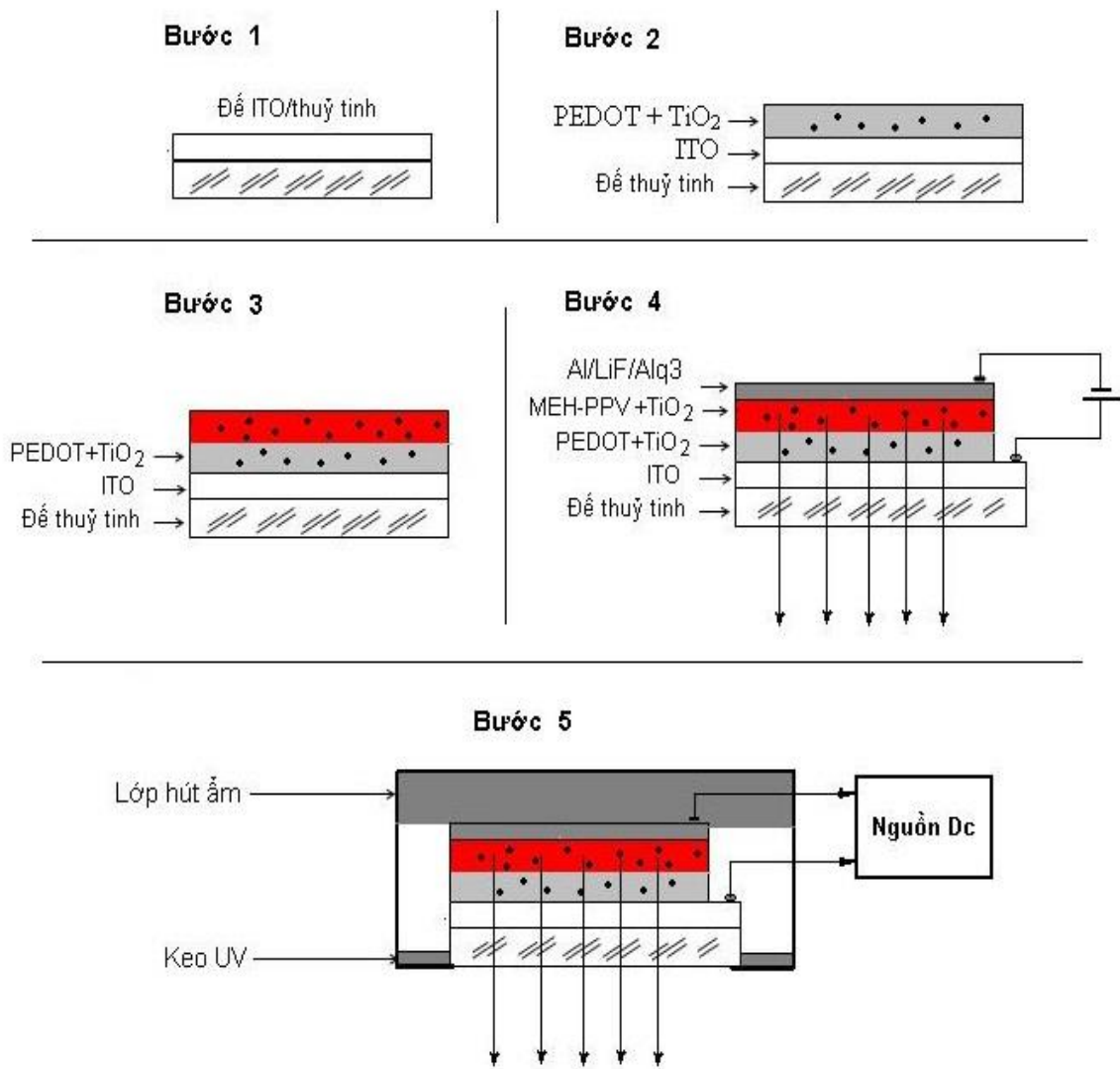
Phương pháp chế tạo OLED có kết cấu nêu trên được mô tả dưới đây: Các vật tư được sử dụng trong phương pháp này như tấm đế thủy tinh, polymer kết hợp MEH-PPV, MADN, NPB, chất hữu cơ phân tử thấp Alq₃ tinh khiết, v.v..., các dung môi tinh khiết như xylene, cloroform, cồn, acetone, nước cất, chất khử ion, ... được cung cấp từ các hãng cung cấp hóa chất sạch, thí dụ Aldrich Chem.Ltd. Ngoài ra, các trang thiết bị được sử dụng trong phương pháp này như hệ bốc bay chân không, máy quay phủ ly tâm, hệ quang khắc, hệ ủ mẫu trong chân không, buồng cách ly (glove-box), v.v... là các thiết bị có sẵn ở trường Đại học Công nghệ, ĐHQGHN.

Dưới đây là các công đoạn (các bước) trong công nghệ chế tạo OLED, bao gồm các bước sau:

Bước 1: Xử lý tấm đế ITO/thủy tinh.

Tấm đế là một tấm nền bằng thủy tinh được phủ lớp dẫn điện trong suốt. Trong phương án thực hiện này, TCC được sử dụng là màng dẫn điện trong suốt ôxít indi pha tạp thiếc (ITO) chế tạo bằng phương pháp phún xạ cao tần, xử lý hóa - nhiệt tiếp theo. Bước xử lý tấm đế ITO/thủy tinh bao gồm việc tạo đơn vị điện tích phát quang (pixel) trên lớp dẫn điện trong suốt TCE bằng kỹ thuật quang khắc hoặc ăn mòn hóa học dùng mặt nạ thiết kế (pattern mask).

Ví dụ, một tấm đế ITO có điện trở bề mặt $10\ \Omega$ (tương đương điện trở suất $10^{-5}\ \Omega\cdot\text{m}$) kích thước $20 \times 20\ \text{mm}^2$ được chia thành các ô, mỗi ô có diện tích $4 \times 5\ \text{mm}^2$. Tiếp theo, tấm đế ITO/thủy tinh được ngâm và rửa bằng rung siêu âm, sử dụng dung môi axeton (trong 15 phút), cồn (10 phút) và cuối cùng là nước cất (15 phút). Sau đó, sấy khô và giữ trong buồng khô cách ly (glove-box) chứa khí Ar sạch và khô. Tấm đế ITO/thủy tinh thu được ở bước 1 được thể hiện trên Hình 4.34.



Hình 4.34. Sơ đồ mô tả các bước công nghệ chế tạo điốt phát quang hữu cơ (OLED) [Nguyễn Năng Định, 2014].

Bước 2: Phủ lớp truyền lỗ trống (HTL) gồm polymer dẫn điện trộn các hạt nano ôxit titan (nc-TiO_2) lên trên lớp TCE thứ nhất.

Trong các giải pháp đã biết polymerr dẫn điện được sử dụng làm lớp HTL trong OLED là PEDOT (để phát ánh sáng vàng) và NPB (để phát ánh sáng xanh). Đó là do PEDOT có độ truyền qua cao trong vùng khả kiến (màng PEDOT thuần khiết dày cỡ 100 nm có độ truyền qua cao trên 90%), giàu lỗ trống, bền nhiệt, cấu trúc của vùng năng lượng cảm thích hợp với ITO. Tuy nhiên, màng PEDOT thuần khiết trải phủ bằng kỹ thuật quay ly tâm còn có nhiều lỗ hổng hoặc rạn nứt.

Để khắc phục khuyết tật trên các hạt nano ôxit titan (nc-TiO₂) được trộn vào PEDOT và NPB để làm lớp HTL.

Các bước chế tạo tổ hợp PEDOT + nc-TiO₂ như sau. PEDOT hòa tan trong PSS (PEDOT-PSS) với tỉ lệ khối lượng 1/10; Bột nano TiO₂ có kích thước hạt trung bình 5 nm được hòa trộn vào dung dịch PEDOT-PSS, với tỷ lệ phần trăm khối lượng của TiO₂ trong hỗn hợp là 15%. Dung dịch được khuấy bằng máy khuấy từ (dùng thanh nam châm bọc teflon đặt trong cốc đựng dung dịch), thời gian khuấy là 5 giờ; tiếp theo đặt cốc đựng dung dịch vào bình siêu âm, rung siêu âm trong 6 giờ để phân tán hết các hạt nano TiO₂ trong dung dịch và giảm sự co cụm của các chuỗi polymerr.

Dung dịch tổ hợp PEDOT + nc-TiO₂ được phủ lên tấm đế ITO/thủy tinh thu được ở bước 1 bằng máy quay ly tâm “spin-coating”, theo chương trình đặt trước khi phủ là: Thời gian chờ - 10 giây; tốc độ quay 1500 vòng/phút,; gia tốc mỗi lần thêm 500 vòng/phút, thời gian gia tốc – 15 giây; thời gian dừng -15 giây, thời gian quay 60 giây, tốc độ cao nhất là 3000 vòng/phút. Sau khi phủ, màng được sấy khô trong khí trơ, nhiệt độ $T = 120^{\circ}\text{C}$, thời gian $t = 10$ phút. Sau đó để khô 5 phút, ủ trong chân không 0,7 Pa, nhiệt độ ủ là 130°C , thời gian ủ là 20 phút. Kết quả là nhận được lớp chuyển tiếp dị chất nano thứ nhất PEDOT/ITO với chiều dày của lớp HTL là 60 nm (± 2 nm) như được thể hiện trên Hình 4.34. Đặt tấm PEDOT/ITO trong buồng cách li (glove-box) cho đến khi tiến hành bước phủ lớp phát quang tiếp theo. Các bước công nghệ chế tạo lớp HTL thành phần NPB+nc-TiO₂ giống như chế tạo HTL thành phần PEDOT+nc-TiO₂, ngoại trừ tốc độ quay phủ ly tâm là 2500v/ph.

Bước 3: Phủ lớp phát quang EML với thành phần MEH-PPV + nc-TiO₂ (phát ánh sáng vàng) hoặc MADN + nc-TiO₂ (phát ánh sáng xanh) lên trên lớp HTL.

Lớp phát quang có vai trò quan trọng nhất trong OLED vì lớp này sẽ phát ra ánh sáng của linh kiện nhờ sự tái hợp phát xạ của các exciton. Dưới tác dụng của điện trường các exciton được tạo thành từ các cặp điện tử - lỗ trống bơm từ các điện cực qua lớp HTL và ETL. Tuy nhiên xác suất hình thành các exciton trong polymerr thuần khiết chưa cao do các điện tích bị bắt giữ tại các bẫy (do các sai hỏng, lỗ hổng trong màng polymerr xuất hiện trong quá trình quay phủ ly tâm). Hơn nữa, xác suất hình thành các exciton singlet nhỏ hơn rất nhiều so với xác suất hình thành các exciton triplet (tỷ lệ 1: 3). Vì thế hiệu suất phát quang của OLED polymerr thuần khiết chưa cao.

Để khắc phục nhược điểm này, polymerr MEH-PPV được trộn hạt nano TiO_2 kích thước 5 nm làm lớp phát quang ánh sáng vàng trong OLED và MADN được trộn hạt nano TiO_2 làm lớp phát quang ánh sáng xanh trong OLED.

Các bước chế tạo tổ hợp PEDOT + nc- TiO_2 như sau. MEH-PPV được hoà tan trong xylene với tỉ lệ khối lượng 1/15; bột nano tinh thể TiO_2 (kích thước hạt 5 nm) được hòa trộn trong dung dịch MEH-PPV + xylene theo tỷ lệ nằm trong khoảng từ 5% đến 50% khối lượng; hàm lượng tối ưu là 10 % khối lượng.. Để có được sự phân tán tốt của các hạt TiO_2 và giảm co cụm của các chuỗi polymerr, dung dịch được khuấy bằng máy khuấy từ với thời gian khuấy là 5 giờ và rung siêu âm trong 8 giờ để phân tán hết các hạt nano TiO_2 trong dung dịch. Tiếp theo, dung dịch tổ hợp MEH-PPV + nc- TiO_2 được phủ bằng máy quay ly tâm (spin-coating), theo chương trình đặt trước khi phủ là: Thời gian chờ - 10 giây; tốc độ quay 1500 vòng/phút, thời gian quay 45 giây; gia tốc mỗi lần thêm 500 vòng/phút, thời gian tăng tốc – 15 giây; thời gian dừng – 25 giây. Sau khi phủ, màng được để khô tự nhiên 5 phút, rồi đem ủ trong chân không ~ 1 Pa, nhiệt độ ủ là 150°C , thời gian ủ là 15 phút. Nhận được lớp chuyển tiếp dị chất nano thứ hai MEH-PPV/PEDOT/ITO có chiều dày của lớp EML là $80\text{ nm} \pm 2\text{ nm}$. Đặt tấm này trong buồng cách ly cho đến khi tiến hành các công đoạn tiếp theo là phủ lớp ETL và SCL.

Các bước công nghệ chế tạo lớp HTL thành phần NPB+nc- TiO_2 giống như chế tạo HTL thành phần PEDOT+nc- TiO_2 , ngoại trừ tốc độ quay phủ ly tâm là 2000v/ph.

Bước 4: Phủ lớp truyền điện tử (ETL) lên trên lớp phát quang EML và lớp điện cực dẫn điện thứ hai lên trên lớp truyền điện tử ETL nhờ kỹ thuật bốc bay

Vật liệu hữu cơ Alq_3 được sử dụng làm lớp ETL dùng chung cho cả hai loại linh kiện OLED phát ánh sáng xanh và vàng cam, còn màng mỏng nc-LiF (3nm) được sử dụng làm lớp tiếp xúc nông (SCL) trong OLED. LiF được chế tạo bằng cách bốc bay nhiệt lên trên Alq_3 để tạo tiếp xúc Al/LiF/Alq_3 thay cho tiếp xúc Al/Alq_3 , nhằm làm tăng mật độ điện tử tiêm từ catốt vào Alq_3 , góp phần nâng cao hiệu suất của OLED. Chuyển tiếp $\text{Alq}_3/\text{nc-LiF}$ được gọi là vật liệu lai có tác dụng truyền hạt tải (điện tử) vào trong lớp phát quang.

Cũng giống như màng Alq_3 thuần khiết, màng tổ hợp $\text{Alq}_3/\text{nc-LiF}$ có độ truyền qua cao trong vùng khả kiến. Với độ trong suốt đạt được trên 95%, màng mỏng $\text{Alq}_3/\text{nc-LiF}$ ngoài tác dụng làm lớp truyền điện tử còn có vai trò tạo tiếp xúc tốt với catốt nhờ sự có mặt của LiF. Hơn nữa sử dụng LiF/Al làm catốt góp phần giảm thiểu độc hại so với catốt kim loại khác như Ca, Cd, Mg, v.v...

Lớp Alq3/nc-LiF và điện cực nhôm (Al) được chế tạo bằng phương pháp bốc bay trong chân không cao (1×10^{-3} Pa), dùng ba thuyền điện trở tantan và vonfram. Mỗi thuyền chứa một chất (Alq3, LiF và Al). Bề dày của các lớp được khống chế bằng máy theo dõi tốc độ bốc bay nhờ bộ dao động thạch anh đặt trong chuồng chân không. Các bước bốc bay như sau: Trước hết, Alq3 được bốc bay lên lớp EML với bề dày $30 \text{ nm} \pm 2 \text{ nm}$; tiếp theo là lớp siêu mỏng nc-LiF bốc bay lên trên Alq3 (3 nm), cuối cùng là bốc bay nhôm (100 nm) lên trên cùng. Quá trình bốc bay được thực hiện như sau.

Làm sạch để lau chùi, xử lý sạch chuồng chân không và các linh phụ kiện, điện cực, lá che chắn, v.v... trong chuồng chân không bằng dung môi, cồn; dùng thuyền tantan (dùng để bốc bay LiF), thuyền lá volfram (dùng để bốc bay Al) và thuyền giỏ dùng để nâng nhiệt cho chén ôxit nhôm (corund) đựng Alq4. Xử lý các thuyền và chén này trong dung dịch KOH nóng 80°C , sấy khô. Đặt vật liệu cần bốc bay vào thuyền (LiF vào thuyền Ta; Al vào thuyền giỏ W) và Alq3 vào chén corund (chén này được đặt trong thuyền giỏ W). Đặt giá trị chiều dày trên hiển thị cảm biến thạch anh: $d = 10 \text{ nm}$ (đối với Alq3), 3 nm (đối với LiF), 100 nm (đối với Al). Hút chân không trong chuồng đến khi áp suất đạt giá trị thấp hơn $1,3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, bật "*Nung đế*", giữ nhiệt độ để ở 120°C ; Chuyển cầu giao nối mạch cho nguồn dòng thứ nhất; Bật công tắc nối mạch cho biến thế tự ngẫu, nâng điện thế lên một cách từ từ. Tiếp tục nâng điện thế, cho đến khi phát hiện hiệu ứng hoá hơi của các vật liệu cần bốc bay. Lúc này nâng dòng đốt chậm để theo dõi màng dày dần lên (với tốc độ $0,5 \text{ nm/giây}$) cho đến khi đạt được chiều dày cần thiết. Đóng che thuyền, giảm dòng bằng cách giảm điện thế của biến thế tự ngẫu về 0, tắt công tắc nối mạch cho biến thế tự ngẫu (kết thúc bốc bay Alq3).

Chuyển cầu giao nối mạch sang nguồn dòng thứ hai, lặp lại cách làm tương tự đối với nguồn dòng thứ 2 (để bốc bay LiF) và nguồn dòng thứ 3 (để bốc bay Al). Giảm điện thế nung đế dần về 0, tắt công tắc "*Nung đế*".

Kết thúc quy trình bốc bay (bước 4), nhận được linh kiện OLED.

Bước 5: Tạo tiếp xúc Ômic và đóng vỏ linh kiện

Linh kiện OLED có hai điện cực là ITO và lớp nhôm bốc bay (Al). Việc tạo tiếp xúc Ômic cũng được thực hiện trong buồng cách ly (glove-box), bằng cách dùng dây dẫn mạ bạc đặt trên bề mặt của ITO và Al, lấy keo bạc phủ quanh tiếp xúc của dây dẫn với hai điện cực, để bắt động trong 15 phút cho keo bạc khô hoàn toàn.

Việc đóng vỏ linh kiện được thực hiện trong buồng cách li chứa khí Ar sạch và khô, áp suất dư ($\sim 1,03$ at). Dùng một miếng thủy tinh có gờ cao xung quanh và đủ rộng bao bọc lấy toàn bộ linh kiện OLED, dùng chất keo tử ngoại (UV resin “XNR5570-A1 nagase chemtex”) trải lên gờ thủy tinh, đặt miếng hút ẩm lên các linh kiện OLED, úp ngay ngấn lên trên linh kiện. Chiếu đèn tử ngoại trong 2 phút để chất keo trên đóng rắn hoàn toàn, nhận được OLED đóng vỏ như trên Hình 4.24.

CHƯƠNG 5. VẬT LIỆU VÀ LINH KIỆN OLED PHÁT XẠ NGƯỢC

Như đã trình bày ở Chương 4, OLED tổ hợp nanô kiểu NIP là linh kiện sử dụng vật liệu tổ hợp NIP chế tạo theo cấu trúc của OLED đa lớp, trong đó cửa sổ thoát ánh sáng là anốt trong suốt ITO. Các OLED phát xạ qua anốt được gọi là OLED phát xạ thuận. ITO có nhiều ưu điểm như công thoát cao, giàu lỗ trống, độ trong suốt trong vùng khả kiến cao. Tuy nhiên, để anốt ITO được chế tạo từ In_2O_3 pha Sn phải sử dụng các phương pháp công nghệ hiện đại như CVD, phún xạ cao tần, bốc bay chùm tia điện tử, v.v... nên giá thành của ITO vẫn còn 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 các OLED không dùng ITO, trong đó ánh sáng phát ra từ lớp EML đi ra ngoài qua catốt trong suốt (phát xạ ngược gọi tắt là ROLED) đang là hướng nghiên cứu có tính thời sự và cấp thiết. Có một số công trình nghiên cứu chế tạo ROLED với catốt là polyaniline (PANI) [Han et al., 2003; Song & Li, 2014]. Gần đây chúng tôi [Dinh et al., 2013] đã chế tạo tổ hợp cấu trúc nano, trong đó màng mỏng polymer được phủ trên lớp xốp nanô ôxit titan hay molipden cấu trúc que. Màng mỏng tổ hợp kiểu này được kí hiệu là PON (polymer on nanocrystals) và sử dụng trong ROLED. Phụ thuộc vào lớp phát quang, ROLED có thể phát ánh sáng xanh hay vàng, khi sử dụng 2-methyl-9,10-bis(naphthalene-2-yl)anthracene (MADN) hay MEH-PPV làm lớp EML.

5.1. ROLED phát ánh sáng xanh

5.1.1. Công nghệ chế tạo màng TiO_2 và MoO_3 cấu trúc que nanô

Với các ưu điểm nổi bật như độ bền hóa học cao, không độc hại, ôxit kim loại titan và molipden được sử dụng rộng rãi với vai trò là chất cho điện tích (donor) trong các linh kiện quang điện tử hữu cơ, đặc biệt là trong các pin mặt trời nhạy quang [Gutmann et al., 2010].

TiO_2 ở dạng khối hoặc màng mỏng với cấu trúc đa tinh thể có hiệu ứng quang xúc tác thấp hơn nhiều so với TiO_2 xốp và cấu trúc nanô. Đó là do diện tích tiếp xúc với môi trường lớn. Điều này làm cho TiO_2 xốp nanô có diện tích bề mặt trên đơn vị khối lớn hơn so với TiO_2 khối. Vì hiệu ứng quang xúc tác chủ yếu diễn ra ở bề mặt nên điều này có nghĩa là vật liệu TiO_2 dạng hạt nanô nhạy quang hơn so với TiO_2 dạng khối.

Màng xốp que nanô TiO_2 và MoO_3 được chế tạo bằng nhiều phương pháp khác nhau, như phương pháp sol-gel [Thuy et al., 2009], phương pháp thủy nhiệt [Lin et al., 2006], v.v... Với mục đích chế tạo OLED phát xạ ngược (ánh sáng xuyên qua catốt), phương pháp ôxi hóa nhiệt trong môi trường giàu ôxi nhằm tạo ra lớp màng TiO_2 và MoO_3 xốp cấu trúc que nanô (nc- MoO_3 and nc- TiO_2) mọc trên đế kim loại Ti và Mo đã được sử dụng [Dinh et al., 2013]. Phiến Ti và Mo dày 2 mm, rộng 6 mm và dài 8 mm được mài và đánh bóng sử dụng bột mài kim cương nhân tạo với đường kính ~ 300 nm. Bề mặt của phiến Ti và Mo được xử lý sạch bằng rung siêu âm lần lượt trong nước cất, cồn kỹ thuật và aceton. Tiếp theo, đặt phiến Ti và Mo trong lò nhiệt độ cao đến 1000°C với giản đồ nhiệt được điều khiển tự động theo chương trình. Nhiệt độ ủ được không chế từ nhiệt độ phòng trong trường hợp ủ Ti và Mo tương ứng là 700°C và 500°C , với tốc độ nâng nhiệt là $10^\circ\text{C}/\text{phút}$, giữ cố định ở các nhiệt độ trên trong vòng 2 giờ rồi hạ nhiệt độ xuống nhiệt độ phòng trong vòng 3 giờ.

Polymer dẫn N, N-Bis(naphthalen-1-yl)-, N,N-bis(phenyl) benzidine (viết tắt là NPB) được sử dụng làm lớp HTL, MADN làm lớp EML và Alq3 làm lớp ETL. Để khảo sát và so sánh phổ quang phát quang của các mẫu, màng NPB được phủ lên trên cả phiến kim loại Ti và Mo và trên lớp xốp nc- TiO_2/Ti và nc- MoO_3/Mo . Từ đó nhận được các mẫu NPB/Ti, NPB/Mo, NPB/ TiO_2/Ti and NPB/ MoO_3/Mo . Chi tiết hơn về công nghệ chế tạo vật liệu que nanô TiO_2 và MoO_3 có thể tham khảo trong các công trình [Dinh et al, 2008; Thuy et al., 2009].

Các lớp NPB, MADN và Alq3 được phủ lên trên màng xốp que nanô MoO_3 và TiO_2 bằng cách bốc bay chân không trong chuồng thủy tinh chịu nhiệt, áp suất $\sim 1.33 \times 10^{-3}$ Pa. Tiếp theo lớp màng kim loại nhôm bán trong suốt được bốc bay lên trên cùng. Bằng cách sử dụng mặt nạ với diện tích hiển thị của một chip OLED (pixel) xác định là $3 \times 3 \text{ mm}^2$. Các OLED xanh dương (B-OLED) với cấu trúc đa lớp Al/Alq3/MADN/NPB/nc- TiO_2/Ti và Al/Alq3/MADN/NPB/nc- MoO_3/Mo , ứng với đế kim loại Ti và Mo chế tạo được có kí hiệu là TBD và MBD để thuận lợi khi thảo luận kết quả. Các OLED này phát quang ánh sáng xanh dương, xuyên qua lớp catốt nhôm bán trong suốt. Chiều dày của các lớp màng mỏng trong OLED chế tạo bằng phương pháp quay li tâm và bốc bay chân không được trình bày trên Bảng 5.1.

Cấu trúc tinh thể, hình thái học bề mặt của TiO_2 và MoO_3 được khảo sát trên hệ thiết bị XRD "Brucker D8-Advance" với bức xạ tia X từ cực đối đồng (Cu $K\alpha$, $\lambda = 0,15406 \text{ nm}$) và hiển vi phát xạ trường "Hitachi S-4800" (FE-SEM) với điện thế cao áp – 5 kV. Đặc tuyến dòng thế (I-V) được đo trên hệ Keithley 2400. Phổ quang phát

quang đo trên hệ HORIBA “FL3-2 spectrophotometer”. Khảo sát đặc trưng điện phát quang và xác định hiệu suất phát quang (ξ) được đo trên hệ “Labsphere LCS-100” với sự hỗ trợ của bộ gá mẫu cho linh kiện OLEDs. Hiệu suất phát quang (cd/A) được xác định thông qua tỉ số mật độ phát quang (cd/m²) và mật độ dòng tương ứng (A/m²) nhận được trên cùng một giá trị điện áp một chiều đặt trên hai điện cực của linh kiện.

Bảng 5.1. Chiều dày các lớp trong linh kiện OLED

Layers	nc-TiO ₂	nc-MoO ₃	NPB		MADN	Alq3	Al
			Quay li tâm	Bốc bay			
<i>d</i> (nm)	100	120	80	50	50	20	45

5.1.2. Tính chất của vật liệu màng PON

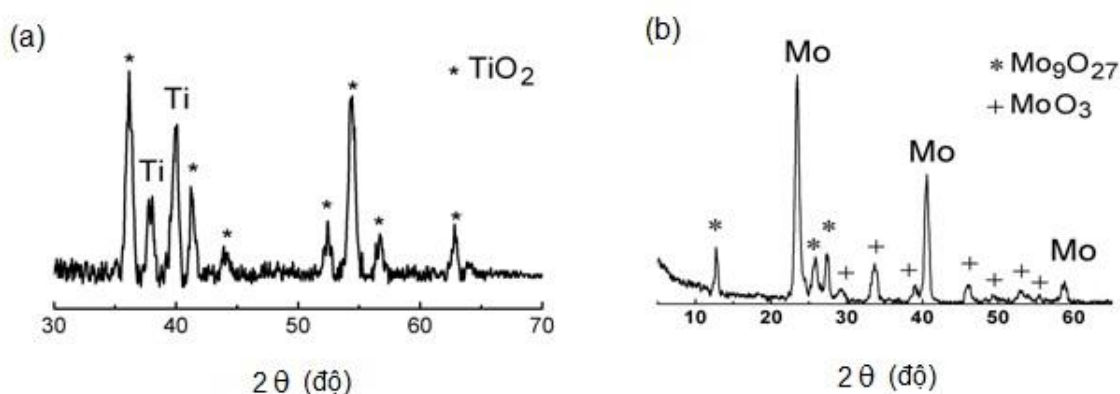
Cấu trúc tinh thể của màng xốp nano được khảo sát bằng phương pháp nhiễu xạ tia X. Đối với trường hợp ủ nhiệt Ti, kết quả cho thấy các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho cấu trúc pha rutile của nanô tinh thể TiO₂ và cấu trúc tinh thể của Ti cũng xuất hiện (Hình 5.1a).

Các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho pha rutile của TiO₂ ứng với các giá trị khoảng cách giữa các mặt phẳng mạng là 0,324 nm; 0,249 nm; 0,217 nm; 0,205 nm; 0,167 nm và 0,162 nm theo thứ tự tương ứng với các mặt (100), (101), (111), (210), (211), (220). Đỉnh ứng với mặt (100) có cường độ mạnh nhất, cho thấy sự phát triển của các thanh nanô được ưu tiên theo hướng [100]. Cường độ các đỉnh nhiễu xạ lớn nhất đối với mẫu ủ trong 90 phút. Điều này chứng tỏ với thời gian 90 phút các thanh nanô của mẫu mọc lên từ phiến titan mạnh nhất. Như vậy, với nhiệt độ 700°C, thời gian ủ 90 phút đã nhận được màng TiO₂ cấu trúc tinh thể thuộc pha rutile (PDF card No. 00-021-1276) [Thuy et al., 2009]. Trên giản đồ XRD của mẫu ủ phiến Mo (Hình 5.1b) có 7 đỉnh nhiễu xạ (kí hiệu bởi dấu "cộng") ứng với mạng tinh thể MoO₃ (PDF card No. 00-005-0508), ba đỉnh (dấu “sao”) đặc trưng cho mạng tinh thể Mo₉O₂₇ (PDF card No. 00-012-0753) [Dinh et al., 2008].

Từ thực nghiệm nêu trên, thanh nanô (nanorod) được mọc lên từ đế titan, bằng cách chụp ảnh FE-SEM có độ phân giải cao đã thể xác định kích thước các que nanô. Tuy nhiên, cũng có nhiều trường hợp các que nanô được kết tinh bởi nhiều hạt tinh

thể (grain) có định hướng khác nhau. Kích thước hạt tinh thể được xác định bằng công thức Sherrer (xem công thức (2.7) ở Chương 2).

Giá trị trung bình của kích thước hạt/que của TiO_2 và MoO_3 xác định bằng công thức trên, tương ứng vào khoảng 30 nm và 40 nm.

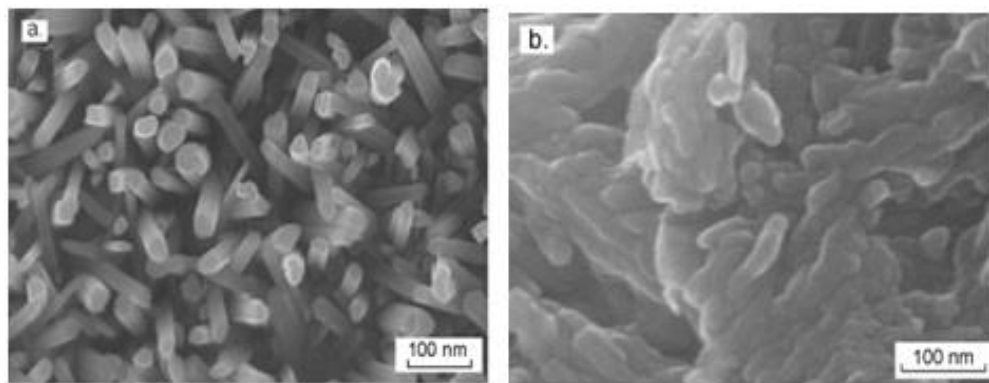


Hình 5. 1. Giản đồ XRD của lớp xốp TiO_2 và MoO_3 nhận được bằng ủ nhiệt các phiến kim loại Ti và Mo trong 90 phút tại 700 °C và 500 °C tương ứng. Giản đồ cho thấy nc- TiO_2 và nc- MoO_3 đã mọc từ phiến Ti (a) [Thuy et al., 2009] và từ phiến Mo (b) [Dinh et al., 2008].

Hình thái học bề mặt của màng xốp que nanô TiO_2 và MoO_3 được nghiên cứu thông qua phương pháp chụp ảnh bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM), trên thiết bị SEM Hitachi - S4800 của Viện khoa học Vật liệu, Viện Hnaf lâm Khoa học & Công nghệ Việt nam (Hình 5.2).

Kết quả cho thấy mật độ các que nanô TiO_2 trên bề mặt titan là khá lớn, kích thước và định hướng của các thanh nanô phụ thuộc mạnh vào chế độ ủ nhiệt. Mẫu ủ thời gian 60 phút cho thấy sự bắt đầu hình thành các que nanô, nhưng phân biệt và định hướng của các thanh nanô chưa rõ rệt và còn mang tính ngẫu nhiên. Phần lớn các que nằm xếp chặt lên nhau. Trong khi đó, các que nanô TiO_2 trong màng ủ 90 phút được hình thành rất rõ, chúng tách rời nhau. Phần lớn các que định hướng theo phương gần vuông góc với bề mặt phiến titan, giữa các que có khoảng trống. Khi thời gian ủ tăng lên đến 180 phút thì hầu hết các thanh nanô không còn nữa, là do chúng đã được kết tụ thành từng đám lớn và xếp chặt lên nhau. Các màng TiO_2 có độ xốp cao hơn màng MoO_3 . Bằng cách đo chiều rộng và độ dài của que trên ảnh FE-SEM, có thể xác định kích thước trung bình của que nanô. Kết quả nhận được cho thấy que TiO_2 có chiều dài khoảng 120 nm và rộng khoảng 30 nm. Que MoO_3 có chiều rộng lớn hơn (40

nm). Trong MoO_3 các hạt nano không thể hiện rõ hình que như trong TiO_2 và màng MoO_3 cũng không xốp bằng màng TiO_2 .

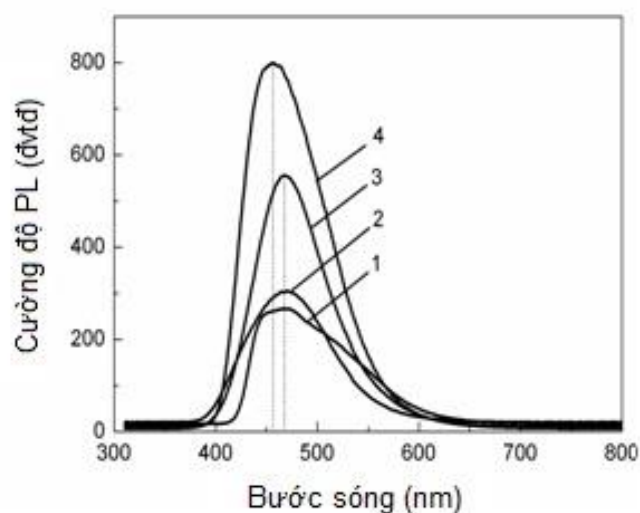


Hình 5. 2. Ảnh FE-SEM của lớp xốp que nano nhận được từ ử nhiệt trong 90 phút từ phiến kim loại Ti tại 700°C – mẫu PTL (a) và từ phiến kim loại Mo tại 500°C – mẫu PML (b) [Dinh et al., 2013].

Màng mỏng polymer NPB được phủ lên các lớp xốp nano nc-TiO_2 và nc-MoO_3 để tạo ra chuyển tiếp dị chất NPB/ nc-TiO_2 và NPB/ nc-MoO_3 . Sử dụng laser He-Cd kích thích, phổ huỳnh quang của NPB/ nc-TiO_2 và NPB/ nc-MoO_3 được so sánh với phổ huỳnh quang của NPB/Ti và NPB/Mo. Kết quả đo phổ PL khi kích thích tại bước sóng 325 nm trình bày trên Hình 5.3.

Hình 5.3 cho thấy cường độ huỳnh quang của mẫu dị chất tăng đáng kể so với mẫu polymer thuần khiết phủ trên phiến kim loại Ti và Mo (mẫu NPB/Ti và NPB/Mo). Điều này phù hợp với kết quả thông báo trong [Lin et al., 2006], khi tổ hợp MEH-PPV+ nc-TiO_2 bị kích thích bởi bước sóng ngắn; cường độ huỳnh quang của tổ hợp nano cao hơn hẳn cường độ huỳnh quang của MEH-PPV thuần khiết. Gần đây, hiệu ứng huỳnh quang tăng cường trong mẫu màng tổ hợp nano MEH-PPV/ nc-TiO_2 cũng đã nhận được, thí dụ như trong [Thuy et al., 2009].

Từ Hình 5.3 có thể nhận thấy phổ huỳnh quang của tất cả các mẫu đều trải ra khá rộng, từ 400 đến 600 nm với đỉnh tại 453 nm. Hiệu ứng tăng cường huỳnh quang mạnh nhất xảy ra ở mẫu NPB/ nc-TiO_2 . Hơn nữa ở mẫu này còn có dịch xanh đỉnh huỳnh quang giống như quan sát thấy trong MEH-PPV + nc-TiO_2 [Thuy et al., 2009] hay trong PPV+ nc-SiO_2 [Yang et al., 2005].

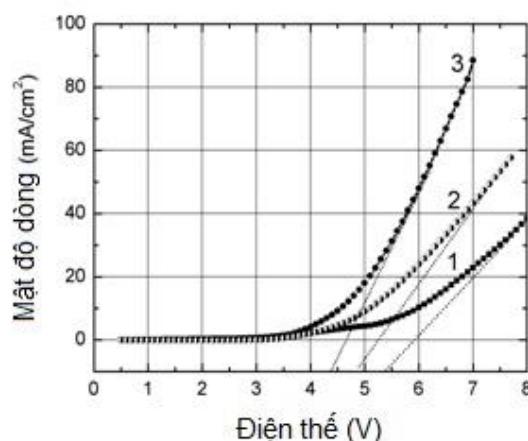


Hình 5.3. Phổ PL của lớp NPB/Mo (đường “1”), NPB/Ti (đường “2”), NPB/MoO₃/Mo (đường “3”) và NPB/TiO₂/Ti (đường “4”). Bước sóng kích thích $\lambda = 325$ nm [Dinh et al., 2013].

Mặc dù hiện tượng huỳnh quang tăng cường nhận được không nhiều ở các mẫu tổ hợp, có thể giải thích hiện tượng này là do hệ số hấp thụ mạnh của các que nano TiO₂ trong mẫu NPB/nc-TiO₂. Điều này tương tự như hiệu ứng quan sát được trong mẫu MEH-PPV và được gán cho hiện tượng truyền năng lượng công hưởng Förster không phát xạ từ que nano TiO₂ sang polymer khi kích thích bởi bước sóng nhỏ hơn 350 nm [Heliotis et al., 2006]. Kết quả huỳnh quang tăng cường nhận được đối với các chuyển tiếp dị chất NPB/nc-TiO₂ và NPB/nc-MoO₃ chứng tỏ chuyển tiếp dị chất này là nhân tố thúc đẩy hạt tải (điện tử) hình thành trên lớp ôxit kim loại được kích thích bởi photon chuyển động nhanh hơn vào trong lớp polymer. Để đo đặc tuyến dòng thế (I-V) và điện phát quang các điện cực (anôt và catôt) được gắn tiếp xúc với dây dẫn bằng keo bạc dẫn điện tốt.

5.1.3. ROLED cấu trúc Al/Alq3/MADN/NPB/nc-TiO₂/Ti

Đặc tuyến I-V của linh kiện Al/Alq3/MADN/NPB/nc-TiO₂/Ti và Al/Alq3/MADN/NPB/nc-MoO₃/Mo (lần lượt kí hiệu là TBD and MBD) cho thấy điện thế mở của linh kiện giảm từ 5.4 V (đối với linh kiện chuẩn) xuống 4.8 V (TBD device) và 4.4 V (MBD) (Hình 5.4) .



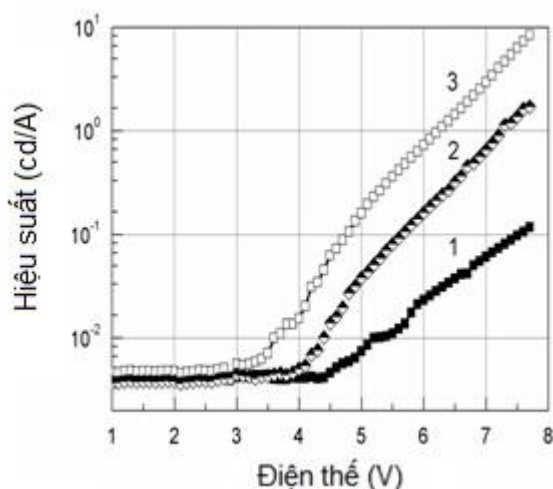
Hình 5. 4. Đặc tuyến I-V của linh kiện OLED chế tạo từ các lớp khác nhau: 1 - Al/Alq3/MADN/NPB/ITO (linh kiện chuẩn); 2 - Al/Alq3/MADN/NPB/nc-TiO₂/Ti (linh kiện TBD); 3 - Al/Alq3/MADN/NPB/nc-MoO₃/Mo (linh kiện MBD) (Dinh et al., 2013]

Điện thế mở của linh kiện TBD và MBD có thể giải thích là do các yếu tố sau: (i) tiếp xúc Ag/Mo và Ag/Ti làm từ keo bạc là tiếp xúc “kim loại-với-kim loại”, do đó là tiếp xúc Ômic tốt hơn hẳn tiếp xúc Ag/ITO (kim loại-ôxit); (ii) công thoát của nc-MoO₃ (6.80 eV [Chen et al, 2010]) lớn hơn công thoát của TiO₂ (5.25 eV [Gutmann et al., 2010]) và ITO (4.50eV [Schlaf et al., 2001]). Điều này làm tăng hiệu suất tiêm lỗ trống từ điện cực MoO₃/Mo và TiO₂/Ti vào lớp polymer NPB.

Việc cải thiện đặc tuyến dòng thế của linh kiện TBD và MBD do thay thế ITO bởi lớp mỏng MoO₃ và TiO₂ xen giữa lớp polymer và đế kim loại chứng tỏ lớp nc-MoO₃ và nc-TiO₂ có thể xem như lớp anốt trong ROLEDs. Đối với ROLED kiểu này, thay vì sử dụng anốt trong suốt như ITO, một catốt bán trong suốt hay trong suốt được phủ lên trên cùng.

Để so sánh hiệu suất phát quang (ξ) của ROLED cấu trúc TBD và MBD với OLED cấu trúc Al/Alq3/MADN/NPB/ITO, các lớp màng mỏng Al bán trong suốt được bốc bay có cùng bề dày (45 nm); độ truyền qua của chúng trong vùng bước sóng từ 480 nm đến 560 nm đạt giá trị $\sim 55\%$. Đường đặc tuyến ξ - V nhận được từ phép đo điện phát quang được trình bày trên Hình 5.5. Để so sánh ξ của linh kiện OLED tổ hợp với linh kiện OLED chuẩn, bề mặt ITO được che kín hoàn toàn. Việc quan sát thấy các nét giống nhau giữa đặc tuyến I-V (Hình 5.4) và đặc tuyến ξ -V (Hình 5.5) chứng

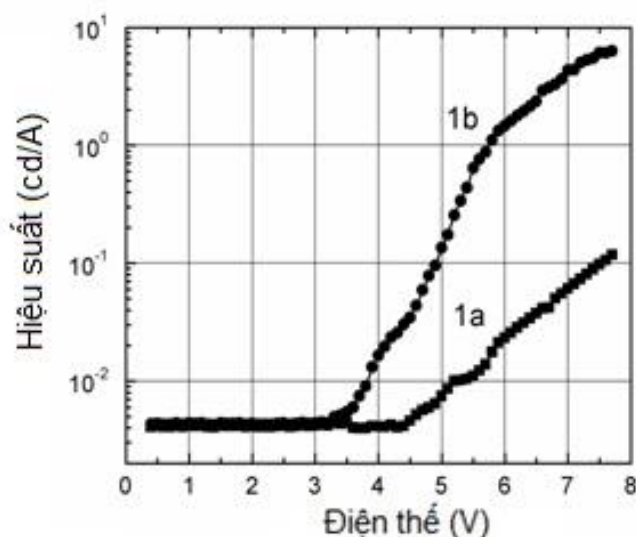
tổ hoạt động hiệu quả của một linh kiện ROLED có thể đánh giá sơ bộ thông qua đặc tuyến dòng thế.



Hình 5.5. Hiệu suất phát quang (ξ) phụ thuộc điện thế của linh kiện B-OLED chuẩn (1), TBD (2) và MBD (3) [Dinh et al., 2013].

Thực vậy, sự tăng đột ngột trong hiệu suất phát quang tại thế mở gần liền với dòng tăng mạnh nhất ứng với giá trị của thế mở (~ 4 V), khi mật độ dòng cũng tăng đột ngột (Hình 5.5). So sánh các đường cong ξ -V của tất cả các linh kiện, có thể thấy rõ rằng ξ của linh kiện tổ hợp chứa chuyển tiếp dị chất đạt giá trị lớn hơn hẳn linh kiện chuẩn. Tại điện thế phân cực 6 V, hiệu suất phát quang của hai ROLED (TBD và MBD) có giá trị tương ứng 0,16 cd/A và 0,73 cd/A. Trong khi đó, đối với linh kiện chuẩn $\xi \approx 0.23$ cd/A trong trường hợp ánh sáng phát ra được thu nhận từ catốt bán trong suốt (điện cực mỏng Al).

Kết quả đo ξ -V trên linh kiện chuẩn với việc thu ánh sáng từ điện cực trong suốt ITO (Hình 5.6, đường 1b) cho giá trị ξ lớn hơn nhiều, cụ thể là 1,50 cd/A (tại 6 V) – hơn 6 lần so với ξ nhận được từ điện cực bán trong suốt (Hình 5.6, đường 1a). Điều này chứng tỏ điện cực Al bán trong suốt đã phản xạ trở lại một lượng đáng kể ánh sáng phát ra từ lớp phát quang. Một cách định tính, có thể đánh giá ROLED chế tạo từ lớp tổ hợp PON có thể cho hiệu suất phát quang cao đến cỡ ~ 1.0 cd/A (đối với linh kiện chứa nc-TiO₂/Ti) và ~ 4.3 cd/A – (đối với linh kiện chứa nc-MoO₃/Mo) lớn gấp ~ 15 lần hiệu suất ξ của linh kiện chuẩn, nếu chế tạo được catốt trong suốt phủ lên trên lớp truyền điện tử (ETL).



Hình 5.6. Đặc tuyến ξ -V của linh kiện nhận được từ ánh sáng phát ra qua lớp màng nhôm bán trong suốt (1a) và qua ITO (1b) [Dinh et al., 2013].

5.2. ROLED phát ánh sáng vàng

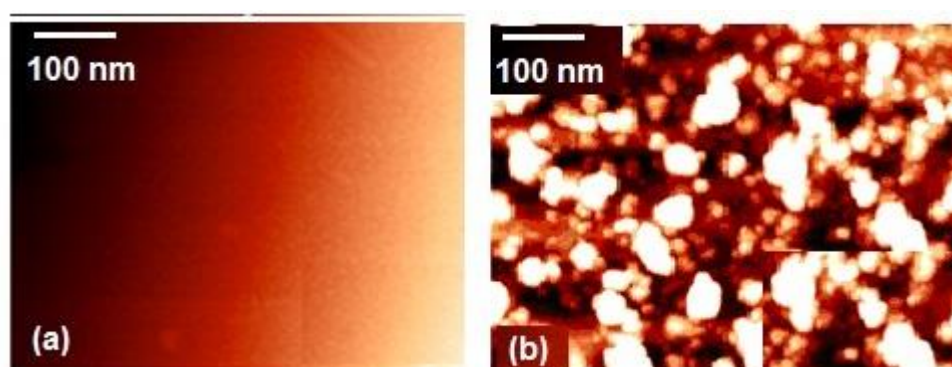
5.2.1. Tính chất lớp truyền lỗ trống PEDOT/nc-TiO₂/Ti

Vật liệu truyền lỗ trống tổ hợp PON cho các OLED phát xạ đỏ được chế tạo bằng cách trải phủ lớp PEDOT thuần khiết lên trên lớp màng que nano TiO₂/Ti (nc-TiO₂/Ti). PEDOT được hòa tan trong dung môi là nước và 5% isopropanol với tỷ lệ 0,25 g/ml. Dung dịch PEDOT được quay phủ li tâm trên các đế Ti/nc-TiO₂ với tốc độ 3000 v/ph, thời gian 1 phút. Mẫu được sấy khô trong khí trơ nhiệt độ $T = 120^{\circ}\text{C}$, thời gian $t = 10$ phút để bay hơi dung môi. Màng PEDOT thuần khiết cũng được quay phủ trên đế Ti để làm đối chứng cho các nghiên cứu về tính chất quang, điện của vật liệu tổ hợp. Kí hiệu và các thông số đặc trưng của các mẫu tổ hợp PON-PD được thể hiện trên Bảng 5.2.

Hình 5.7 là ảnh AFM chụp bề mặt của màng PEDOT thuần khiết và màng tổ hợp PON-PD2. Ảnh này cho thấy màng PEDOT thuần khiết có bề mặt mịn, ở màng tổ hợp các que TiO₂ đã được phủ kín bởi PEDOT, tạo ra biên phân cách nano (Hình 5.3b).

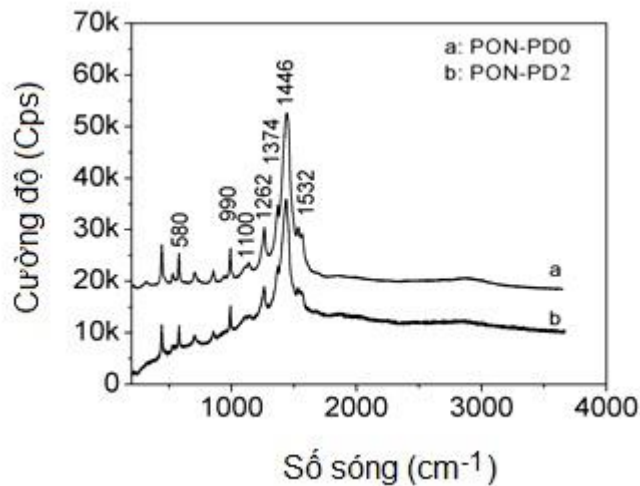
Bảng 5.2. Ký hiệu và các thông số đặc trưng của các mẫu tổ hợp PON-PD

<i>Số TT</i>	<i>Kí hiệu mẫu</i>	<i>Cấu trúc mẫu</i>
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 5.7. Ảnh AFM của màng PEDOT thuần khiết (a) và màng tổ hợp PON-PD2 (b) trên đế titan [Trần Thị Chung Thủy, 2010].

Phổ tán xạ Raman của màng PEDOT thuần khiết và tổ hợp PON-PD2 được khảo sát nhằm nghiên cứu đặc trưng liên kết trong tổ hợp (Hình 5.8). Kết quả nhận được cũng tương tự như đối với tổ hợp NIP-PD. Các kiểu dao động đặc trưng cho cấu trúc phân tử trong mẫu thuần khiết và tổ hợp PON-PD2 là giống nhau, đó là các kiểu dao động đặc trưng cho cấu trúc phân tử của màng PEDOT thuần khiết. Các đặc trưng liên kết của từng kiểu dao động này đã được phân tích kỹ trong tổ hợp NIP-PD (Chương 3). Như vậy, tổ hợp PON-PD cũng là tổ hợp cơ học, với sự xuất hiện của rất nhiều biên tiếp xúc dị chất nanô PEDOT/nc-TiO₂.



Hình 5.8. Phổ tán xạ Raman của màng thuần khiết PON-PD0 và màng tổ hợp PON-PD2 [Trần Thị Chung Thủy, 2010].

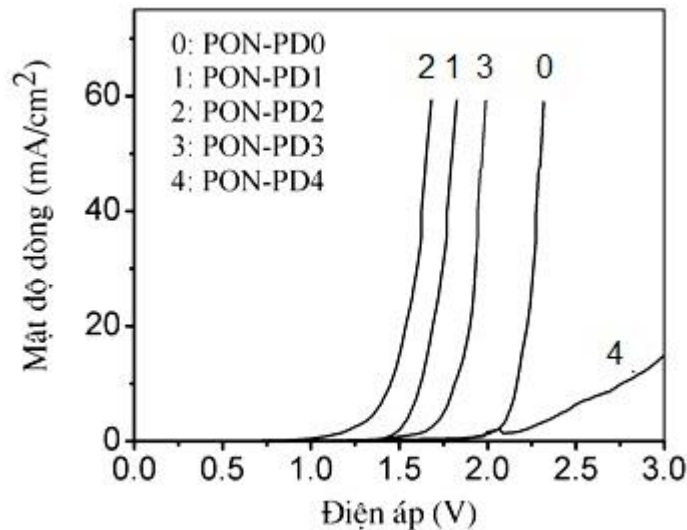
Màng tổ hợp PON-PD được chế tạo với mục đích làm lớp truyền lỗ trống cho OLED. Màng PON- PD không phát quang, do vậy không có các kết quả đo và khảo sát phổ huỳnh quang để nghiên cứu ảnh hưởng của các hạt nano lên tính chất quang phát quang của tổ hợp này. Hơn nữa, màng PON-PD được chế tạo trên các đế kim loại Ti (không trong suốt) nên không đo được phổ hấp thụ và truyền qua. Do vậy, khác với các mẫu tổ hợp kiểu NIP, đối với vật liệu PON chỉ khảo sát đặc tuyến I-V của linh kiện sử dụng màng PON-PD làm lớp truyền lỗ trống, nhằm nghiên cứu ảnh hưởng của các hạt nano lên tính chất của vật liệu và linh kiện.

5.2.2. ROLED cấu trúc $Ti/nc-TiO_2/PEDOT/MEH-PPV/Al$

Trong linh kiện OLED cấu trúc $Ti/nc-TiO_2/PEDOT/MEH-PPV/Al$ thì lớp $Ti/nc-TiO_2$ đóng vai trò anốt, lớp tổ hợp $PEDOT/nc-TiO_2$ là lớp truyền lỗ trống, MEH-PPV là lớp phát quang và lớp màng mỏng nhôm catốt. Ký hiệu và các thông số đặc trưng của các linh kiện OLED sử dụng lớp truyền lỗ trống tổ hợp kiểu PON-PD được tóm tắt trong Bảng 5.3. Hình 5.9 thể hiện đặc tuyến I-V của các linh kiện OLED cấu trúc PON-PD.

Bảng 5.3. Kí hiệu và cấu trúc lớp của linh kiện OLED chứa lớp truyền lỗ trống kiểu PON-PD

<i>Tên linh kiện</i>	<i>Cấu trúc</i>	<i>Thông số đặc trưng cấu trúc</i>
O-PON-PD0	Ti/PEDOT/MEH-PPV/Al	- Kích thước linh kiện: 4 mm ² - Chiều dày các lớp: PEDOT (100 nm), MEH-PPV (150nm), Al (200 nm).
O-PON-PD1	Ti/T1/PEDOT/MEH-PPV/Al	
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 5.9. Đặc tuyến I-V của các OLED đa lớp cấu trúc Ti/TiO₂/PEDOT/MEH-PPV/Al và màng nano TiO₂ sử dụng để tạo tổ hợp PON-PD2 cho linh kiện O-PON-PD2 có hiệu suất cao nhất [Trần Thị Chung Thủy, 2010].

Kết quả nhận được 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. Trong đó, linh kiện O-PON-PD2 có điện áp mở thấp nhất, cho thấy hiệu suất của linh kiện lớn nhất. Linh kiện này có lớp màng tổ hợp kiểu PON giữa TiO₂ với PEDOT, trong đó màng TiO₂ cấu trúc xốp, các thanh nano định hướng rõ rệt hơn cả.

Điều này cho thấy cấu trúc tổ hợp PON-PD2 chứa nhiều biên tiếp xúc polymer/nanô TiO_2 mà sự phân ly và truyền điện tích qua đó sẽ có hiệu suất cao hơn các trường hợp còn lại.

Đối với O-PON-PD4, khi điện áp đặt vào linh kiện lớn hơn 2V, đường I-V gần như tuyến tính (so với I-V của các linh kiện khác). Trong trường hợp này, màng TiO_2 không còn các thanh nanô tách biệt (thanh nanô kết tụ thành đám lớn và xếp chặt lên nhau). Do vậy màng polymer PEDOT phủ lên lớp ôxit titan đã không tạo cấu trúc nanô vốn có lợi cho sự truyền điện tích trong OLED. Vì không tạo thành các biên tiếp xúc cấu trúc nanô hoặc rất ít, cho nên lớp kẹp giữa anôt Ti và lớp truyền lỗ trống PEDOT như một rào cản các lỗ trống bơm từ Ti vào lớp PEDOT. Do vậy, đặc tuyến I-V của linh kiện O-PON-PD4 thậm chí còn kém hơn cả đặc tuyến I-V của linh kiện thuần khiết O-PON-PD0.

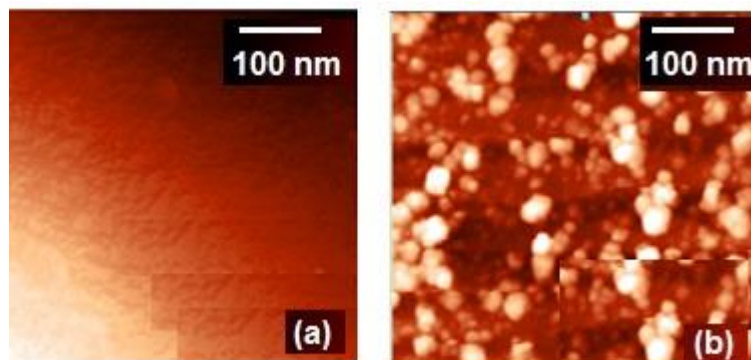
5.2.3. Tính chất lớp phát quang MEH-PPV/nc- TiO_2 /Ti

Màng tổ hợp kiểu PON giữa polymer MEH-PPV và nc- TiO_2 được sử dụng làm lớp phát quang ánh sáng vàng trong OLED phát xạ đảo. Quy trình chế tạo màng tổ hợp PON-MEH được mô tả trong [Trần Thị Chung Thủy, 2010]. Các thông số đặc trưng của lớp phát quang ánh sáng vàng trên cơ sở vật liệu tổ hợp dạng PON được trình bày trên Bảng 5.4.

Bảng 5.4. Ký hiệu và thông số đặc trưng của các màng tổ hợp PON-MEH-PPV.

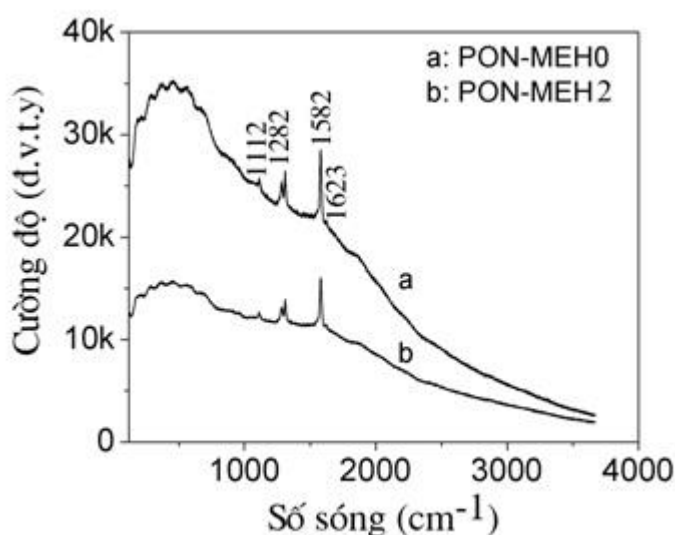
Tên mẫu	Chiều dày lớp màng MEH-PPV (nm)	Cấu trúc màng tổ hợp
PON-MEH0	150	MEH-PPV/Ti
PON-MEH1	150	MEH-PPV/T1/Ti
PON-MEH2	150	MEH-PPV/T2/Ti
PON-MEH3	150	MEH-PPV/T3/Ti
PON-MEH4	150	MEH-PPV/T4/Ti

Hình thái học bề mặt của màng MEH-PPV thuần khiết và tổ hợp PON-MEH2 được thể hiện trên Hình 5.10. Kết quả cho thấy màng thuần khiết tuy mịn hơn nhưng vẫn chứa các vết nứt nanô (Hình 5.10a), còn màng tổ hợp chứa các hạt nanô TiO_2 tạo ra nhiều biên tiếp xúc nanô MEH-PPV/nc- TiO_2 (Hình 5.10b).



Hình 5.10. Ảnh AFM của màng thuần khiết PON-MEH0 (a) và màng tổ hợp PON-MEH2 (b) [Trần Thị Chung Thủy, 2010].

Phổ tán xạ Raman của màng MEH-PPV thuần khiết và màng tổ hợp PON-MEH2 được trình bày trên Hình 5.11.

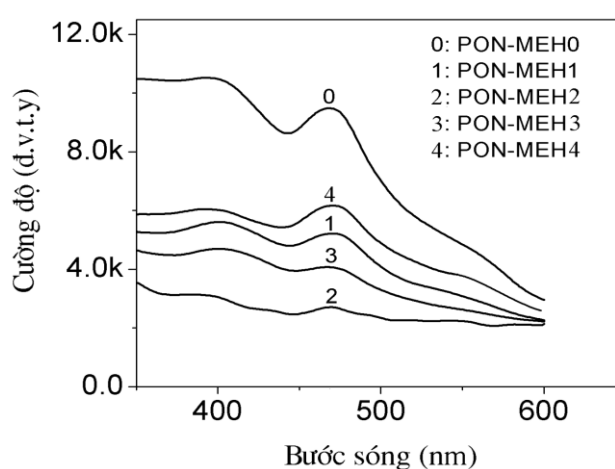


Hình 5.11. Phổ tán xạ Raman của màng thuần khiết PON-MEH0 và màng tổ hợp PON-MEH2 [Trần Thị Chung Thủy, 2010].

Các kiểu dao động đặc trưng cho cấu trúc phân tử của mẫu tổ hợp PON-MEH và mẫu MEH-PPV thuần khiết là giống nhau, đó là các kiểu đặc trưng cho cấu trúc phân tử của MEH-PPV đã được phân tích chi tiết trong Chương 3. Kết quả cho thấy cũng giống như các màng tổ hợp đã được trình bày ở trên, màng tổ hợp PON-MEH cũng là sự tổ hợp cơ học tạo ra nhiều biên tiếp xúc polymer/nanô.

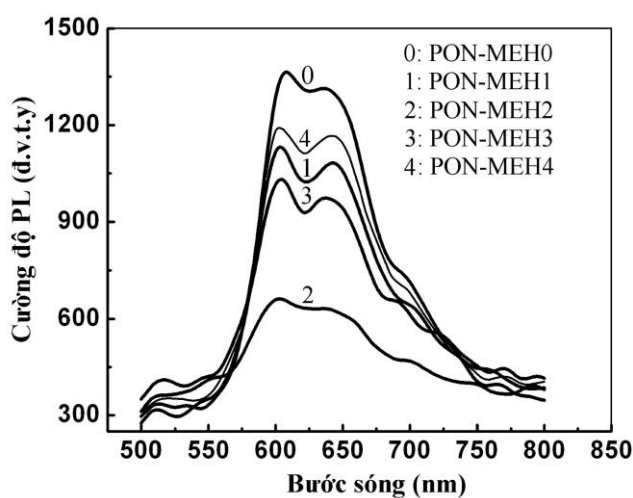
Vì lớp MEH-PPV phủ trên đế titan kim loại không trong suốt, nên thay vì nghiên cứu phổ hấp thụ, phương pháp phổ kích thích huỳnh quang (PLE) đã được sử dụng. Phổ PLE còn cho biết dải năng lượng photon kích thích phù hợp nhất cho mẫu nghiên cứu.

Hình 5.12 trình bày phổ PLE nhận được trên các màng PON-MEH. Nhận thấy phổ kích thích huỳnh quang của các mẫu thể hiện tương tự phổ hấp thụ, đỉnh phổ PLE của các mẫu nhận được có giá trị lân cận bước sóng 470 nm. Kết quả này cho thấy các mẫu tổ hợp PON-MEH có cường độ quang phát quang mạnh nhất khi được kích thích bằng ánh sáng có bước sóng 470 nm.



Hình 5.12. Phổ kích thích huỳnh quang của các màng polymer tổ hợp cấu trúc nanô MEH-PPV/TiO₂ trên đế Ti [Trần Thị Chung Thủy, 2010].

Hình 5.13 là phổ quang phát quang của màng tổ hợp kiểu PON có cấu trúc MEH-PPV/nc-TiO₂ được kích thích bởi đèn Xenon, chùm tia có bước sóng 470nm. Phổ của tất cả các mẫu đều trải rộng, có hai đỉnh ứng với bước sóng 605 nm (đỉnh thứ nhất) và 645 nm (đỉnh thứ hai), vai tại bước sóng 690 nm. Theo như kết quả của các tác giả [Carter et al., 1997], phổ huỳnh quang có hai đỉnh ứng với hai bước sóng 580 nm và 640 nm, trong đó đỉnh thứ nhất có cường độ cao hơn. Sự dịch đỉnh về phía bước sóng dài trong công trình [Dinh et al., 2013] so với công trình [Carter et al., 1997] có thể là do trong mẫu có nhiều đoạn liên kết chứa các chuỗi polymer dài đã phát quang, điều này phù hợp với nhận xét của nhóm tác giả công bố trong [Wang et al., 2008].



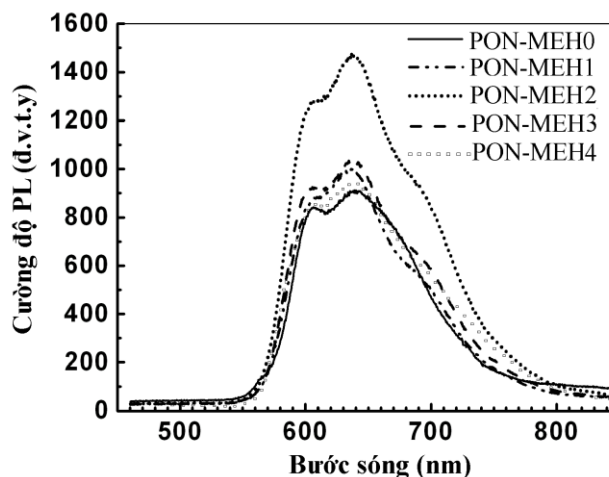
Hình 5.13. Phổ quang phát quang của màng polymer MEH-PPV thuần khiết và màng tổ hợp PON cấu trúc MEH-PPV/TiO₂ được kích thích bởi ánh sáng có bước sóng 470 nm. Hiệu ứng dập tắt quang phát quang [Thuy et al., 2009].

Đỉnh huỳnh quang thứ nhất (605 nm) được quy cho dịch chuyển 0-0 của điện tử khi điện tử ở mức năng lượng ứng với số lượng tử $n = 0$ của trạng thái kích thích đơn (singlet) S_1 hồi phục về mức năng lượng ứng với số lượng tử $n = 0$ của trạng thái cơ bản S_0 . Đỉnh thứ hai (645 nm) được quy cho dịch chuyển 0-1 của điện tử khi điện tử hồi phục từ mức năng lượng ứng với số lượng tử $n = 0$ của trạng thái kích thích đơn S_1 về mức năng lượng ứng với số lượng tử $n = 1$ của trạng thái cơ bản S_0 . Khi kích thích bằng ánh sáng có bước sóng 470 nm, đỉnh 1 có cường độ huỳnh quang cao hơn đỉnh 2, chứng tỏ xác suất dịch chuyển 0-0 của điện tử cao hơn so với dịch chuyển 0-1. Phổ PL của các mẫu có vai tại bước sóng 690 nm, được quy cho dịch chuyển 0-2 của điện tử khi ở mức năng lượng ứng với số lượng tử $n = 0$ của trạng thái kích thích đơn (singlet) S_1 hồi phục về mức năng lượng ứng với số lượng tử $n = 2$ của trạng thái cơ bản S_0 [Forrest, 2004; Wang et al., 2003].

Hình 5.13 cũng 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 giảm mạnh nhất, còn của màng PON-MEH4 ít bị giảm nhất so với cường độ PL của màng thuần khiết. 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. Trong trường màng PON-MEH2 có các thanh nanô TiO_2 phân biệt được rõ ràng, tách biệt nhau làm cho màng trở nên xốp nhất. Do vậy dung dịch polymer phủ trên lớp xốp này rất dễ xâm nhập vào các khe trống giữa các que nanô và bao bọc lấy chúng, dẫn đến mẫu PON-MEH2 có cấu trúc giống tổ hợp NIP nhất so với các tổ hợp PON còn lại (tổ hợp với màng TiO_2 không xốp).

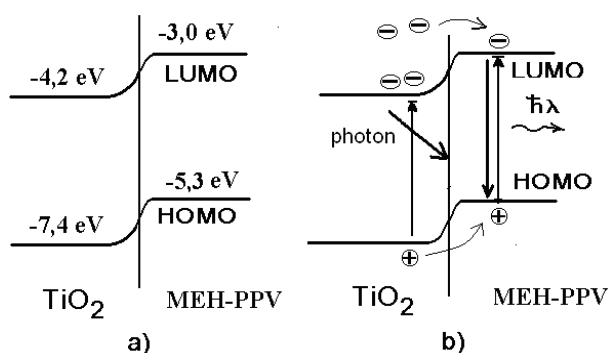
Các tổ hợp PON-MEH1, PON-MEH3, PON-MEH4 có mức độ xốp khác nhau, trong đó có các màng TiO_2 tuy vẫn có cấu trúc nanô, nhưng các hạt nanô được mọc liền kề hoặc xếp chặt lên nhau. Vì vậy màng MEH-PPV phủ trên các mẫu này có cấu trúc xen kẽ hữu cơ/vô cơ giảm dần từ PON-MEH1, PON-MEH3 đến PON-MEH4. Như đã thấy, màng polymer tổ hợp với các que nanô tinh thể (nanorods) bị dập tắt huỳnh quang mạnh hơn màng polymer tổ hợp với các hạt nanô hoặc chấm lượng tử [Petrella et al., 2004]. Tổ hợp PON-MEH2 cho hiệu ứng dập tắt huỳnh quang mạnh nhất, còn màng PON-MEH4 lại ít bị dập tắt huỳnh quang nhất so với các mẫu tổ hợp còn lại. Kết quả này cho thấy sự truyền điện tích (charge transfer) tại biên tiếp xúc MEH-PPV/nc- TiO_2 trong mẫu PON-MEH2 xảy ra mạnh nhất, trong mẫu PON-MEH4 xảy ra yếu nhất. Cơ chế truyền điện tích này đã được trình bày chi tiết và thể hiện trên Hình 3.27 (Chương 3).

Kết quả về phổ quang phát quang khi mẫu được kích thích bởi chùm tia bước sóng ngắn (325 nm) nhận được có bức tranh ngược lại (Hình 5.14). Phổ PL có hai đỉnh ứng với bước sóng 645 nm và 605 nm, nhưng trong trường hợp này đỉnh 645 nm có cường độ lớn hơn so với cường độ của đỉnh 605 nm. Điều này cho thấy khi được kích thích bằng ánh sáng có bước sóng ngắn (năng lượng cao) thì xác suất dịch chuyển 0-1 lớn hơn so với xác suất dịch chuyển 0-0 của điện tử.



Hình 5.14. Phổ quang phát quang của màng tổ hợp kiểu PON-MEH được kích thích bởi ánh sáng có bước sóng 325 nm. Cho thấy có hiệu ứng quang phát quang tăng cường [Thuy et al., 2009].

Phổ phát xạ của tất cả các màng tổ hợp có cường độ huỳnh quang lớn hơn so với cường độ huỳnh quang của màng polymer thuần khiết (PON-0). Đó là hiệu ứng quang phát quang tăng cường. Đặc biệt là cường độ PL của màng PON-MEH2 tăng mạnh hơn cả với cường độ PL của hai mẫu PON-MEH1 và PON-MEH3. Kết quả nhận được tương tự kết quả báo cáo trước đây [Lin et al., 2006] khi các tác giả nghiên cứu về màng tổ hợp MEH-PPV + nc-TiO₂. 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 polymer khi được kích thích bởi photon năng lượng lớn. Có thể thấy rõ hơn cơ chế này qua sơ đồ năng lượng biên tiếp xúc polymer và ôxit TiO₂ thể hiện trên Hình 5.15.



Hình 5.15. Sơ đồ các mức năng lượng tại tiếp xúc TiO₂/MEH-PPV trước và sau khi nhận kích thích bởi bước sóng 325 nm.

Dưới tác động của photon năng lượng cao (3,6 eV tương ứng bước sóng 325 nm), năng lượng này lớn hơn độ rộng vùng cấm của TiO₂ (3,2 eV), điện tử ở vùng hoá trị

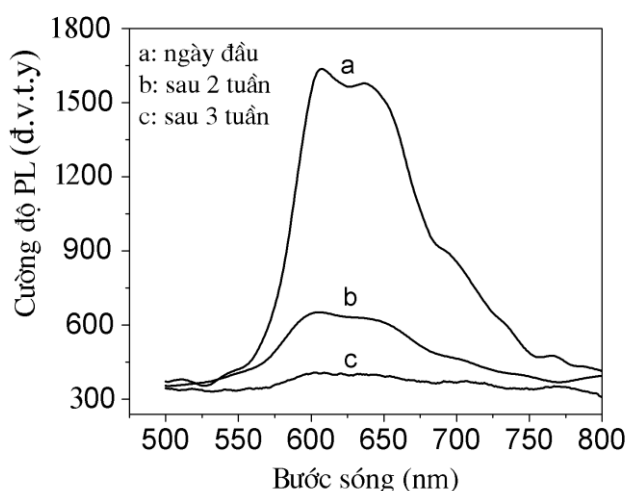
của TiO_2 nhận được năng lượng kích thích đủ lớn nhảy lên vùng dẫn, rồi khuếch tán sang vùng LUMO của polymer MEH-PPV. Còn lỗ trống ở vùng hoá trị của TiO_2 tương tác với điện tử ở vùng HOMO của polymer hình thành lỗ trống trong vùng này. Kết quả là số cặp điện tử - lỗ trống trong nền polymer tăng lên, dẫn đến xác suất hình thành và tái hợp phát xạ của exciton singlet tăng, do đó cường độ quang phát quang tăng.

Các kết quả đo phổ kích thích huỳnh quang, phổ quang phát quang trên không thấy có sự dịch đỉnh phổ rõ rệt, tương minh của các mẫu tổ hợp PON-MEH so với mẫu MEH-PPV thuần khiết như đã quan sát thấy trong trường hợp tổ hợp kiểu NIP-MEH (Chương 3). Điều này có thể là do cách thức chế tạo mẫu trong hai phương pháp tạo vật liệu NIP và PON là khác nhau. Với các mẫu tổ hợp kiểu NIP, dung dịch để tạo màng là hỗn hợp đồng nhất của polymer và hạt nano được rung siêu âm trong nhiều giờ, hỗn hợp ấy lại được đồng thời quay phủ li tâm để tạo màng nên các hạt nano rất dễ dàng xâm nhập và gắn với các chuỗi polymer và loại bỏ bớt những lỗ xóp, rỗng trong lớp màng polymer, do vậy dễ dàng làm thay đổi chiều dài liên kết của chuỗi polymer. Trong khi đó, tổ hợp kiểu PON được chế tạo bằng cách quay phủ li tâm màng polymer lên trên màng nano, hai lớp màng này được chế tạo riêng biệt, do vậy hạt nano trong lớp màng nano ít gây ảnh hưởng đến bề mặt trên cùng của màng polymer, và ít làm thay đổi chiều dài liên kết của chuỗi polymer. Điều này làm cho các tổ hợp kiểu NIP có sự dịch đỉnh phổ rõ rệt hơn tổ hợp kiểu PON. Do vậy, ở đây không đề cập phân tích chi tiết đến các đỉnh huỳnh quang của các mẫu tổ hợp PON so với các đỉnh huỳnh quang của mẫu polymer thuần.

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/ôxit 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 [Carter et al., 1997; Hang et al., 2005]. Trong tổ hợp PON-MEH2 dập tắt huỳnh quang xảy ra mạnh nhất, khi mẫu được kích thích bằng ánh sáng có bước sóng 470 nm và quang phát quang tăng cường cũng mạnh nhất khi kích thích bằng ánh sáng bước sóng ngắn (325 nm). Kết quả này cho thấy trong các màng tổ hợp chế tạo được thì 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- TiO_2 sẽ truyền qua các điện cực tạo ra dòng quang điện ở mạch ngoài.

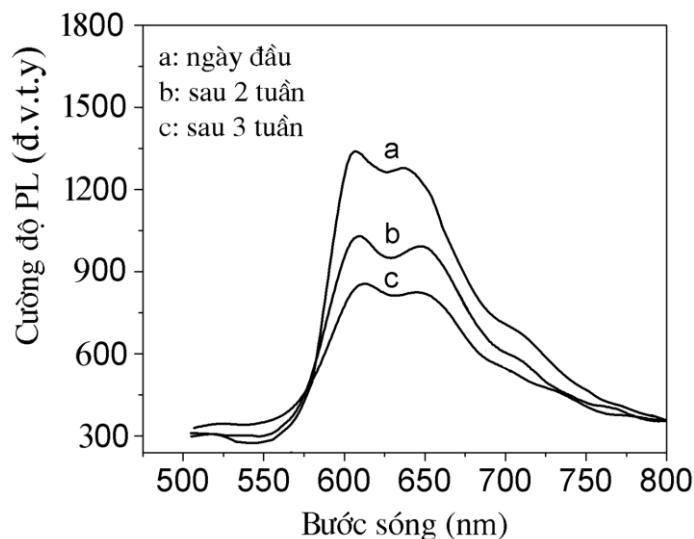
Trong khi đó các màng tổ hợp PON-MEH1 và PON-MEH3 thích hợp hơn cho ứng dụng làm lớp phát quang trong OLED đa lớp. Trong trường hợp này lớp TiO_2 mọc lên từ Ti đóng vai trò lớp sinh lỗ trống (anốt) khi đặt điện thế phân cực dương lên chuyển tiếp Ti/ TiO_2 . Một số nghiên cứu đã cho thấy các màng polymer tổ hợp nano có độ bền quang cao hơn so với màng polymer thuần khiết [Leger et al., 2003]. Điều này được giải thích là do các hạt nano có tác dụng làm chậm lại sự ôxi hóa và giảm phẩm chất của các màng polymer (vật liệu rất dễ bị ôxi hóa). Với mục đích kiểm nghiệm kết luận trên, phổ quang phát quang của màng tổ hợp PON-MEH tại các thời điểm đo khác nhau sau khi chế tạo đã được khảo sát nhằm lựa chọn mẫu có sự phân ly và truyền điện tích qua các biên tiếp xúc nano tốt nhất nhất. Kết quả được thể hiện trong Hình 5.16. Màng MEH-PPV thuần khiết cũng được khảo sát phổ huỳnh quang tại các thời điểm đo khác nhau sau khi chế tạo để so sánh (Hình 5.17).



Hình 5.16. Phổ huỳnh quang của màng MEH-PPV thuần khiết đo tại các thời điểm khác nhau sau khi chế tạo [Trần Thị Chung Thủy, 2010].

Kết quả cho thấy, cường độ quang phát quang của tổ hợp PON-MEH2 giảm chậm hơn của polymer thuần khiết. Sau 2 tuần, cường độ huỳnh quang của màng tổ hợp PON-MEH2 giảm khoảng 24%, trong khi đó cường độ huỳnh quang của màng thuần khiết PON-MEH0 giảm 70%. Sau 3 tuần, cường độ huỳnh quang của màng PON-MEH2 giảm khoảng 40% trong khi đó mẫu thuần khiết giảm khoảng 80%. Điều này

chứng tỏ tổ hợp MEH-PPV/nc - TiO₂ có tác dụng làm giảm quá trình già hóa của màng MEH-PPV, kết quả tương tự cũng nhận được trong báo cáo của nhóm tác giả [Leger et al., 2003].



Hình 5.17. Phổ huỳnh quang của màng tổ hợp PON-MEH2 thuần khiết đo tại các thời điểm khác nhau sau khi chế tạo [Trần Thị Chung Thủy, 2010].

5.2.4. ROLED cấu trúc Ti/nc-TiO₂/MEH-PPV/Al

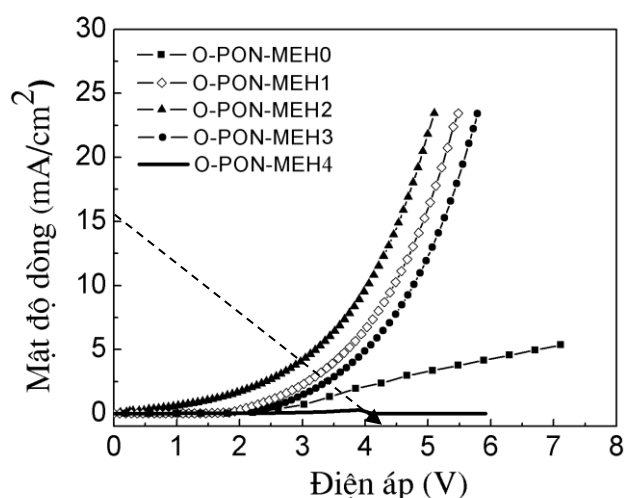
Để nghiên cứu đặc trưng I-V của linh kiện dựa trên màng tổ hợp PON-MEH, các linh kiện cấu trúc kiểu Ti/nc-TiO₂/MEH-PPV/Al, trong đó Ti đóng vai trò vật dẫn được “gắn” trực tiếp với lớp nc-TiO₂ (đóng vai trò anôt), lớp tổ hợp PON-MEH là lớp phát quang và Al là catôt đã được chế tạo. Catôt Al được bốc bay nhiệt lên trên màng tổ hợp PON-MEH. Kí hiệu và các các lớp của linh kiện OLED cấu trúc PON-PD được trình bày trên Bảng 5.5.

Bảng 5.5. Kí hiệu linh kiện OLED với các lớp TiO₂ cấu trúc que khác nhau

<i>Tên linh kiện</i>	<i>Cấu trúc</i>
O-PON-MEH0	Ti/MEH-PPV/Al
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

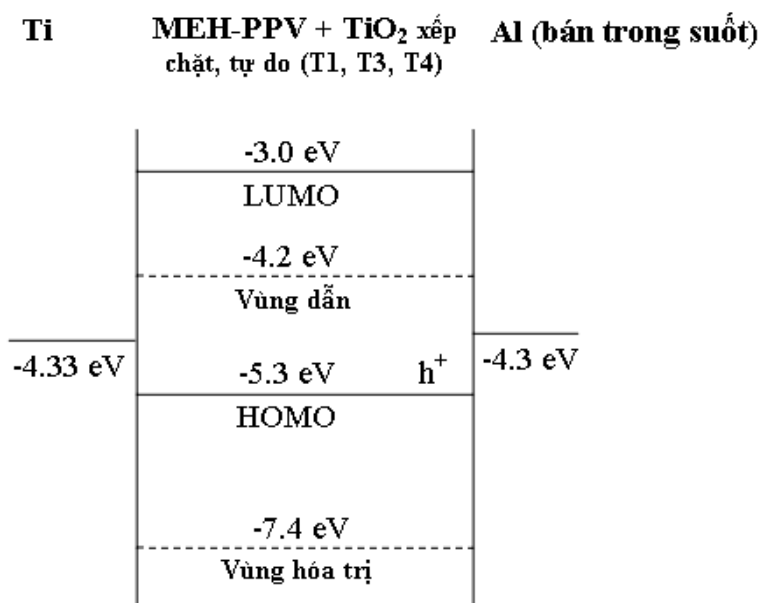
Trên Hình 5.18 là đặc trưng I-V của các linh kiện O-PON-MEH. Kết quả cho thấy các linh kiện tổ hợp O-PON-MEH1, O-PON-MEH2, O-PON-MEH2 đều có đặc trưng I-V của một điốt có khả năng hoạt động tốt. Trong khi đó, đặc trưng I-V của mẫu polymer thuần khiết (O-PON-MEH0) có xu hướng gần tuyến tính, còn đối với linh kiện tổ hợp O-PON-MEH4, giá trị của dòng hầu bằng không, chứng tỏ lớp PON-MEH4 chỉ là chất cách điện. Điện áp ngưỡng của các linh kiện O-PON-MEH3, O-PON-MEH1 và O-PON-MEH2 có giá trị tương ứng là 3,25V, 2,8V và 2,5V.



Hình 5.18. Đặc trưng I-V của các linh kiện tổ hợp kiểu PON cấu trúc Ti/PON-MEH-PPV/Al [Trần Thị Chung Thủy, 2010].

Linh kiện O-PON-MEH2 có điện áp hoạt động nhỏ nhất, và dòng tăng theo điện áp bắt đầu ngay từ giá trị 0V, còn đối với linh kiện O-PON-MEH1 và O-PON-MEH3 thì dòng chỉ bắt đầu tăng theo điện áp khi điện áp đặt vào hai điện cực đạt giá trị tối thiểu bằng 2V. Điều này có nghĩa là, trong linh kiện O-PON-MEH2, dòng ngược (dòng chảy qua lớp polymer MEH-PPV) xuất hiện ngay từ khi bắt đầu đặt điện áp vào hai điện cực khiến linh kiện dễ bị đốt nóng. Trong khi đó, các linh kiện O-PON-MEH1 và O-PON-MEH3 dòng ngược hầu như bằng không.

Kết hợp các kết quả nhận được từ phép đo phổ PL, ảnh FE-SEM và đặc trưng I-V với việc hiệu ứng dập tắt quang phát quang xảy ra mạnh nhất đối với mẫu tổ hợp PON-MEH2, cho thấy tổ hợp kiểu PON-MEH2 thích hợp hơn cho ứng dụng làm pin mặt trời, trong khi đó các tổ hợp còn lại thích hợp hơn cho ứng dụng làm OLED. Đó là vì mẫu PON-MEH2 có sự truyền điện tích qua các biên tiếp xúc MEH-PPV/nc-TiO₂ tốt nhất, dòng tăng nhanh (kết quả đo đặc trưng I-V), do đó các điện tích được chuyển về hai điện cực tạo thành dòng quang điện. Cơ chế này được thể hiện rõ hơn qua giản đồ các mức năng lượng và nguyên lý hoạt động của linh kiện O-PON-MEH2 trên Hình 5.19.



Hình 5.20. Giải đồ các mức năng lượng và nguyên lý hoạt động của ROLED sử dụng cấu trúc PON.

Các vùng năng lượng (vùng dẫn và vùng hóa trị) của TiO₂ đan xen vào trong vùng cấm và vùng HOMO của polymer MEH-PPV. Điều này tạo ra các biên tiếp xúc dị chất MEH-PPV/TiO₂ cấu trúc nanô trong polymer MEH-PPV, tạo điều kiện thuận lợi cho sự phân ly và truyền điện tích. Điện tử có thể dễ dàng truyền qua các biên này khi được phun vào từ catôt Al hoặc nhảy từ vùng HUMO của polymer MEH-PPV lên mức dẫn của TiO₂ trong vùng cấm của MEH-PPV, tại đó điện tử có thể tái hợp với lỗ trống hoặc tiếp tục nhảy lên mức LUMO của MEH-PPV và sau một khoảng thời gian rất ngắn sẽ tái hợp với lỗ trống. Do vậy giảm được tần suất điện tử bị bắt giữ tại các sai hỏng hay các bẫy tạp chất trong MEH-PPV. Như vậy lớp nc-TiO₂ có tác dụng phun lỗ trống vào lớp phát quang polymer, còn catôt Al thì phun điện tử, khi áp đặt điện thế phân cực thuận lên hai điện cực.

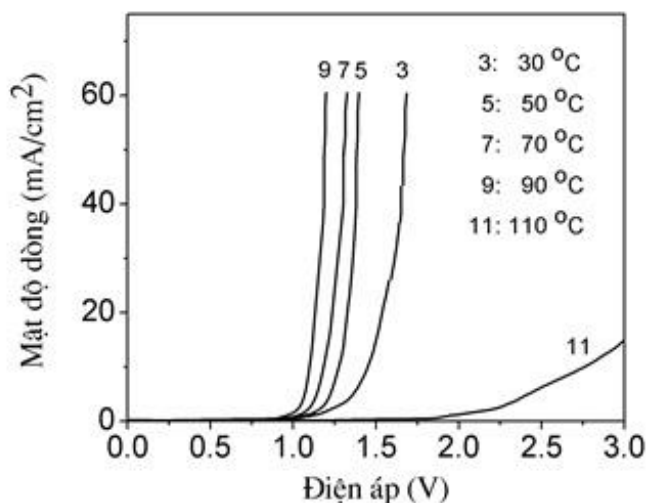
Đối với trường hợp linh kiện tổ hợp O-PON-MEH4, không thu được đặc trưng I-V của một điôt. Điều này có thể do màng TiO₂ khi được nung ở nhiệt độ cao trong thời gian dài (3 giờ) không có cấu trúc thanh nanô nữa, do các que nanô đã gãy hoặc kết tụ thành từng đám lớn và xếp chặt, rất khó kết hợp với MEH-PPV để tạo ra các biên tiếp xúc dị chất có cấu trúc nanô. Hơn nữa, do thời gian ủ kéo dài, lớp TiO₂ trở nên quá dày và trở thành chất điện môi thuần túy. Các kết quả nhận được ở trên phản ánh tính chất của chuyển tiếp polymer/hạt nanô ôxit tiếp có cùng một chất bản chất,

không phụ thuộc cấu trúc thanh, que hay hạt nano được trộn trong polymer [Breeze et al., 2001].

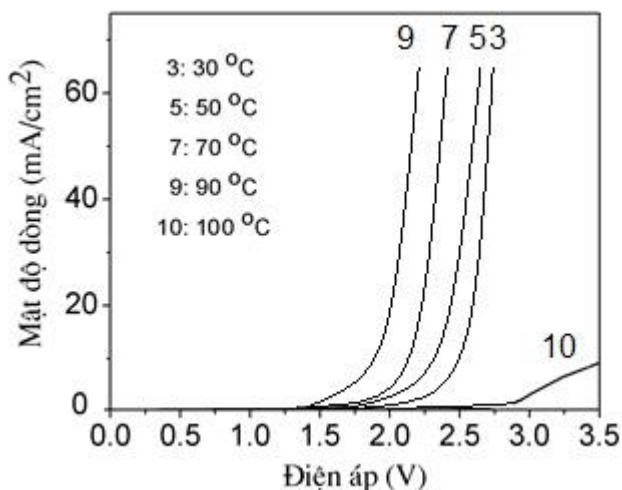
5.2.5. Ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian lên đặc tuyến dòng thế I-V của ROLED màu vàng

a. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Cũng giống như các linh kiện OLED kiểu NIP, các OLED kiểu PON được chế tạo từ các polymer dẫn điện. Trong nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ lên đặc tuyến I-V, linh kiện cấu trúc O-PON-PD2 - loại tổ hợp giống NIP nhất đã được lựa chọn, qua đó xác định ngưỡng nhiệt độ hoạt động của linh kiện. Hình 5.21 trình bày đặc trưng I-V của linh kiện tổ hợp O-PON-PD2 được khảo sát tại các nhiệt độ khác nhau. Kết quả cho thấy điện áp ngưỡng hoạt động giảm khi nhiệt độ tăng: từ giá trị 1,3 V tại nhiệt độ phòng đã giảm dần xuống còn 1,25 V; 1,1 V và 1,05 V tương ứng tại nhiệt độ 50 °C, 70 °C và 90 °C. Tiếp tục tăng nhiệt độ lên cao hơn, ngưỡng nhiệt độ hoạt động của linh kiện là 110 °C. Đặc trưng I-V của linh kiện polymer thuần khiết (O-PON-PD0) cũng được khảo sát theo nhiệt độ (Hình 5.22) để so sánh với linh kiện tổ hợp PON-PD2.



Hình 5.21. Đặc trưng I-V của linh kiện tổ hợp O-PON-PD2 phụ thuộc nhiệt độ [Trần Thị Chung Thủy, 2010].

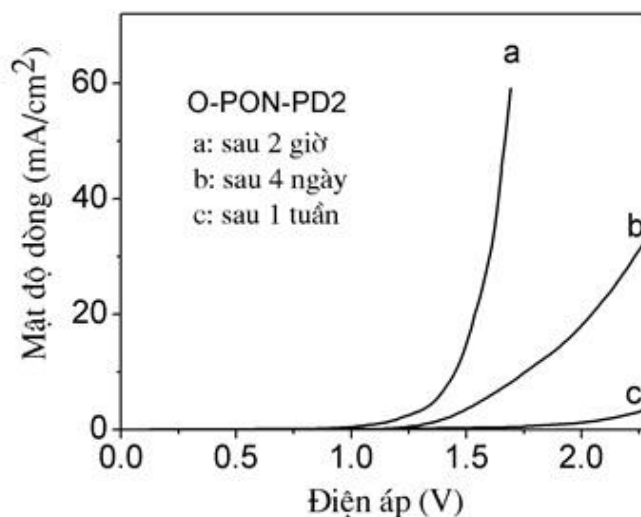


Hình 5.22. Đặc trưng I-V của linh kiện thuần khiết O-PON-PD0 phụ thuộc nhiệt độ [Trần Thị Chung Thủy, 2010].

Đặc trưng I-V của linh kiện thuần khiết cũng thay đổi theo nhiệt độ môi trường. Điện áp ngưỡng hoạt động của linh kiện có giá trị 2,1 V ở nhiệt độ phòng và giảm dần xuống còn 2,0 V, 1,8 V và 1,7 V tương ứng với nhiệt độ 50 °C, 70 °C, 90 °C. Ngưỡng nhiệt độ hoạt động của linh kiện này là 100 °C, thấp hơn ngưỡng nhiệt độ của linh kiện tổ hợp. Kết quả cho thấy linh kiện tổ hợp O-PON-PD2 có độ bền nhiệt cao hơn so với linh kiện thuần khiết O-PON-PD0. Như vậy, tổ hợp PON không những có tác dụng cải thiện đặc trưng I-V, mà còn làm tăng độ bền của linh kiện, nhất là khi hoạt động ở nhiệt độ cao.

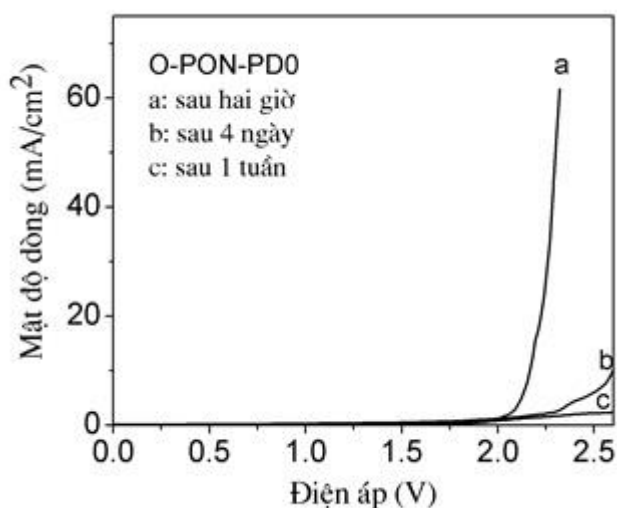
b. Độ bền theo thời gian

Đặc trưng I-V của linh kiện tổ hợp PON-PD2 tại các thời điểm khảo sát khác nhau được thể hiện trên Hình 5.23. Kết quả cho thấy đặc trưng I-V của linh kiện giảm sau các khoảng thời gian tĩnh (thời gian cất giữ linh kiện tại nơi khô ráo), thể hiện ở giá trị điện áp ngưỡng hoạt động tăng, dòng giảm.



Hình 5.23. Đặc trưng I-V của linh kiện thuần khiết O-PON-PD2 đo tại các thời điểm khác nhau [Trần Thị Chung Thủy, 2010].

Đặc trưng I-V của linh kiện thuần khiết PON-PD0 cũng được khảo sát để so sánh, được thể hiện trên Hình 5.24. Kết quả đo của hai linh kiện cho thấy sự giảm đặc trưng I-V của linh kiện thuần khiết theo thời gian nhanh hơn so với linh kiện tổ hợp. Như vậy, tổ hợp PON không những đem lại hiệu suất cao và còn kéo dài được thời gian hoạt động của linh kiện.



Hình 5.24. Đặc trưng I-V của linh kiện thuần khiết O-PON-PD0 được đo tại các thời điểm khác nhau [Trần Thị Chung Thủy, 20102].

Tuy nhiên để các linh kiện tổ hợp PON thực sự có khả năng ứng dụng trong thực tiễn thì rất cần phải tăng được độ bền của linh kiện hơn nữa. Để tăng được độ bền thì tất cả các bước chế tạo các linh kiện cần được thực hiện trong chân không và linh kiện cần được đóng vỏ. Hiện nay, điều kiện thí nghiệm chưa cho phép thực hiện được hoàn toàn các bước chế tạo mẫu trong chân không. Hơn nữa, việc đóng gói cho linh kiện OLED cũng là vấn đề mà rất nhiều nhóm nghiên cứu đang tập trung nghiên cứu để hoàn thiện. Do vậy, các kết quả trên mới cho thấy ưu điểm của tổ hợp đối với hiệu suất và độ bền của linh kiện so với linh kiện thuần khiết, nhưng tăng thêm thời gian hoạt động hơn nữa là vấn đề cần phải được hoàn thiện hơn nữa về điều kiện thí nghiệm. Đó cũng là một trong những định hướng nghiên cứu tiếp theo.

5.3. So sánh vật liệu và linh kiện OLED tổ hợp kiểu NIP và PON

5.3.1. Về công nghệ

Vật liệu tổ hợp NIP có cấu trúc đơn lớp, trong khi đó vật liệu tổ hợp PON có cấu trúc lớp kép. OLED tổ hợp NIP có cấu trúc truyền thống (OLED thuận), lớp phát quang phát ra ánh sáng thoát qua anốt ITO trong suốt. Trong khi đó OLED tổ hợp PON có cấu trúc đảo, ánh sáng thoát ra qua catốt trong suốt. OLED kiểu NIP được chế tạo và nghiên cứu rộng rãi với những ưu điểm nổi bật của ITO như công thoát lớn, độ trong suốt cao, giàu lỗ trống, độ dẫn cao... Tuy nhiên việc hàn dây dẫn lên ITO khó thực hiện, cho nên người ta thường dùng keo bạc để phủ lên tiếp điểm của dây dẫn và ITO. Với OLED tổ hợp PON, bằng kỹ thuật hàn điểm, dây dẫn dễ dàng gắn với đế kim loại titan. Với OLED này, màng kim loại bán trong suốt (lớp Al mỏng) hoặc polymer dẫn điện trong suốt được sử dụng làm catốt.

Màng tổ hợp kiểu NIP được chế tạo từ phương pháp quay phủ li tâm dung dịch hỗn hợp đồng nhất polymer dẫn điện chứa các hạt nano. Trong khi đó màng tổ hợp PON đòi hỏi các bước chế tạo phức tạp hơn do lớp màng nano cần được chế tạo từ phương pháp đặc thù như bốc bay, phun xạ, sol-gel, ôxi hóa nhiệt..., sau đó màng polymer được chế tạo từ phương pháp khác, thường là quay phủ li tâm lên trên lớp màng nano mới tạo được vật liệu tổ hợp.

5.3.2. Về cấu trúc hình thái học và tính chất quang

Màng tổ hợp NIP và PON có bề mặt “nhám”, “gồ ghề” hơn so với bề mặt của màng polymer thuần khiết do sự có mặt của các hạt nano, do vậy diện tích tiếp xúc bề mặt của màng tổ hợp tăng. Màng tổ hợp NIP và PON có nhiều biên tiếp xúc polymer/nano kích thước nanômét. Biên tiếp xúc polymer/nano trong màng NIP được

tạo ra bởi sự hòa trộn cơ học giữa polymer và các hạt nano, còn đối với màng PON thì được tạo ra bởi sự xen phủ của màng polymer lên trên màng nano xốp. Trong một số trường hợp màng tổ hợp PON chỉ tạo ra lớp chuyển tiếp dị chất.

Khi kích thích bởi photon năng lượng thấp hiệu ứng dập tắt quang phát quang (quenching photoluminescence), cũng như khi kích thích bởi photon năng lượng cao hiệu ứng quang phát quang tăng cường (photoluminescence enhancement) đều quan sát thấy ở cả hai loại tổ hợp. Điều này phản ánh sự phân ly, truyền điện tích và năng lượng qua các biên tiếp xúc dị chất polymer/nano, có tác dụng nâng cao hiệu suất cho linh kiện. Các mẫu tổ hợp NIP có sự dịch đỉnh phổ hấp thụ và huỳnh quang so với mẫu thuần khiết, trong khi đó điều này không quan sát được tương minh đối với tổ hợp PON. Kết quả này cho thấy chiều dài liên kết của chuỗi polymer trong tổ hợp NIP thay đổi so với của polymer thuần khiết, dẫn đến sự thay đổi về sự định xứ của điện tử π dọc chuỗi polymer, sự xen phủ các đám mây của điện tử π và sự tách mức năng lượng được thể hiện bằng sự dịch đỉnh phổ hấp thụ và huỳnh quang.

5.3.3. So sánh điện thế ngưỡng hoạt động của linh kiện

Các linh kiện tổ hợp NIP và PON có điện áp ngưỡng hoạt động thấp (<10 V) và nhỏ hơn của OLED thuần khiết. Các giá trị điện áp ngưỡng hoạt động của các linh kiện có cấu trúc tương đương, nhưng lớp phát quang và lớp truyền lỗ trống được chế tạo từ hai tổ hợp NIP và PON được so sánh trên Bảng 5.6.

Bảng 5.6. So sánh điện áp ngưỡng hoạt động của linh các nhóm linh kiện có cấu trúc tương đương được chế tạo từ hai loại tổ hợp NIP và PON

Nhóm linh kiện	Linh kiện tối ưu của từng nhóm	Điện thế ngưỡng hoạt động (V)
Nhóm linh kiện có lớp truyền lỗ trống tổ hợp	O-NIP-PD15	1 V
	O-PON-PD2	1,3 V
Nhóm linh kiện có lớp phát quang tổ hợp	O-NIP-MEH20	2,2 V
	O-PON-MEH2	2,5 V

Qua đó nhận thấy các linh kiện NIP có điện áp ngưỡng hoạt động thấp hơn so với điện áp ngưỡng hoạt động của các linh kiện PON. Điều này là do trong vật liệu tổ hợp NIP có nhiều biên tiếp xúc dị chất polymer/nanô hơn. Tuy nhiên, sự khác biệt giá trị điện áp ngưỡng của các linh kiện khác nhau là không nhiều, do vậy không có sự khác biệt nhiều về hiệu suất của linh kiện. Điều này cho thấy tổ hợp NIP và PON đều có triển vọng ứng dụng trong các linh kiện quang điện tử, đặc biệt là trong OLED và pin mặt trời hữu cơ hiệu suất cao.

5.3.4. So sánh độ bền của linh kiện

Vật liệu và linh kiện tổ hợp kiểu NIP và PON đều có độ bền cơ, nhiệt cao hơn so với vật liệu và linh kiện polymer thuần khiết, do đó có khả năng kéo dài thời gian hoạt động của linh kiện. Tuy nhiên để các linh kiện OLED tổ hợp NIP và PON có khả năng ứng dụng cao thì cần phải nâng hiệu suất và tuổi thọ lên cao hơn nữa, trước hết các linh kiện phải được chế tạo và đóng vỏ trong điều kiện của phòng sạch và khô. Linh kiện OLED là linh kiện đa lớp màng mỏng được làm từ nhiều loại vật liệu khác nhau. Các lớp màng được chế tạo bằng các phương pháp khác nhau. Ngoài anốt ITO là sản phẩm thương mại có độ ổn định cao, các lớp màng nanô TiO_2 , màng tổ hợp polymer cấu trúc nanô, màng catốt Al đều được chế tạo và khảo sát các tính chất, cho thấy độ ổn định của công nghệ là tốt. Kết quả cho thấy các công nghệ chế tạo vật liệu và linh kiện tổ hợp cấu trúc nanô có độ lặp lại cao, độ ổn định tốt qua các cách công đoạn đánh giá các thông số công nghệ vật liệu, nhận thấy: (i) Màng truyền lỗ trống: tốc độ quay phủ li tâm 3000 v/ph, thời gian quay 1 phút; nhiệt độ sấy khô là 120 °C, thời gian 10 phút trong khí trơ; chiều dày màng 100 nm; hàm lượng tối ưu của nc- TiO_2 trong tổ hợp là 15 %kl.; (ii) Màng phát quang: tốc độ quay phủ li tâm 1500 v/ph, thời gian quay phủ 1 phút; nhiệt độ sấy khô 130 °C, thời gian 1 giờ trong chân không áp suất 40 mBar; chiều dày màng 150 nm; hàm lượng tối ưu của nc- TiO_2 trong tổ hợp là 20 %kl. và (iii) Bằng phương pháp bốc bay nhiệt, màng truyền điện tử (Alq_3) và catốt kim loại (Al) được chế tạo với chiều dày tương ứng là 10 - 30 nm và 200 nm được không chế kiểm tra bằng thiết bị đo chiều dày.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Arkhipov V. I., E.V. Emelianova, G.J. Adriaenssens, Phys. Rev. B **64** (2003) 125.
- Arkhipov V. I., P. Heremans, E. V. Emelianova, G. J. Adriaenssens, and H. Bässler, Appl. Phys. Lett. **82** (2003) 3245.
- Baibarac M., and Pedro Gómez-Romero, M. Lira-Cantu, N. Casan-Pastor, N. Mestres, S. Lefrant, Europ. Polym. J. **42** (2006) 2302.
- Bässler H., Phys. Status Solidi B **175** (1993) 15.
- Ben-Khalifa M., D. Vaufrey, J. Tardy, Organic Electronics **5** (2003) 187.
- Bishop A. R., D.K. Campbell, K. Fesser, Phys. Rev. B **27** (1983) 4804.
- Blom P. W. M., M.C.J.M. Vissenberg, Matter. Sci. Eng. **27** (2000) 53.
- Blom P.W.M., et al., Mater. Sci. Eng. R.: Rep. **27** (2000) 53.
- Breeze A. J., Z. Schlesinger, S. A. Carter, P. J. Brock, Phys. Rev. B **64** (2001), 125205.
- Brütting W., S. Berleb, A. Mückl, Organic Electronics **2** (2001) 1.
- Brütting W., H. Riel, T. Beierlein, and W. Riess, J. Appl. Phys. **89** (2002) 1704.
- Burroughes, J. H., Bradley, D. D. C., Brown, A. R., Marks, R. N., Mackay, K., Friend, R. H., Nature **347** (1990) 6293: 539.
- Carter S. A., J. C.Scott and P. J. Brock, Appl. Phys. Lett. **71/9** (1997) 1145.
- Chance R. R., A. Prock and R. Sibey, J. Chem. Phys. **62** (1975) 2245.
- Chen J., D. Ma, J. Appl. Phys., **95** (2004) 5778.
- Chen Z. , I. Santoso, R. Wang, L. F. Xie, H. Y. Mao, H. Huang, Y. Z. Wang, X. Y. Gao, Z. K. Chen, D. Ma, A. T. S. Wee, W. Chen, Appl. Phys. Lett. **96** (2010) 213104.
- Chi Le Ha, Nguyen Nang Dinh, Pham Duy Long, Nguyen Van Chuc, Dang Tran Chien, Tran Thi Chung Thuy, Proc. AMSN, Nha Trang – 2008, p. 717.
- Chiang C. K. Y. W Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, Phys. Rev Lett. **39** (1977) 1098.
- Chipara M.; Chipara M. D., Uv-Vis investigations on ion beam irradiated polycarbonate, E-Polymers (2008) Article Number: 145.

- Chung D. N., Nguyen Nang Dinh, David Hui, Nguyen Dinh Duc, Tran Quang Trung, Mircea Chipara, *Current Nanosci.* **9** (2013) 14.
- Cocchi M., V. Fattori, D. Virgili, C. Sabatini, P. Di Marco, M. Maestri, and J. Kalinowski, *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004) 1052.
- Cornil J., D. Beljonne, C. M. Heller, I. H. Campbell, B. K. Laurich, D. L. Smith, D. C. Bradley, K. Mullen, and J. L. Brédas, *Chem. Phys. Lett.* **278** (1997) 139.
- Costa P. G. D., E. M. Conwell, *Am. Phys. Soc.-Rap. Comm.* **48** (1993) 1993.
- Crone B. K., I. H. Campbell, P. S. Davids, D. L. Smith, C. J. Neef and J. P. Ferraris, *J. Appl. Phys.* **86** (1999) 5767.
- Cullity B. D., *Elements of X-Ray diffraction*, 2nd ed., p.102. Addison, Wesley Publishing Company, Inc., Reading, MA, 1978.
- Dekker M., *Fundamentals of electroluminescence in paraphenylene-type conjugated polymers and Oligomers*, in “Handbook of conducting polymers”, Inc. 1998, 1120 p.
- Dimitrakopoulos C. D., P. R. L. Malenfant, *Adv. Mat.*, **14** (2002) 99.
- Dinh N. N., D.V.Thanh, P.D.Long, T.Q.Trung, In: *Advances in Photonics and Applications*, Ed. Nguyen Van Hieu (Proc. IWPA-2004, 5-8 April 2004, Hanoi, Vietnam) (2004) 152.
- Dinh N. N., D. V. Thanh, T. Q. Trung, T. P. Nguyen, *Proc. APPC-9*, Hanoi, Vietnam – October 25-31 (2004) 663.
- Dinh N. N., Do Ngoc Chung, Tran Thi Thao, Tran Thi Chung Thuy, Le Ha Chi, Vo-Van Truong, *Mater. Sci. & Appl.* **4** (2013) 275.
- Dinh N. N., L. H. Chi, T. T. C. Thuy, D. V.Thanh, T. P. Nguyen, *JKPS* **53** (2008) 802.
- Dinh N. N., L.H.Chi, T.T.C.Thuy, D.V.Thanh, T.P. Nguyen, *Proc. IWO FM – IWONN*, Ha Long, Vietnam, Dec. 6-9, 2006, Acad. Press of VAST, Hanoi – 2006, p.501.
- Dinh N. N., Le Ha Chi, Tran Thi Chung Thuy, Tran Quang Trung, and Vo-Van Truong, *J. Appl. Phys.* **105** (2009) 093518.
- Dinh N. N., Tran Quang Trung, Le Hoang Mai, Pham Duy Long, T. P. Nguyen, *Comm. Phys.* **13** (2003) 165.

- Đỗ Ngọc Chung, Nghiên cứu cấu trúc, tính chất điện và huỳnh quang của vật liệu lai nano sử dụng trong chiếu sáng mới, Luận án tiến sĩ (Trường Đại học Công nghệ, ĐHQGHN) Hà Nội – 2014.
- Dobbertin T., M. Kroeger, D. Heithecker, D. Schneider, D. Metzdorf, H. Neuner, E. Becker, H.H. Johannes and W. Kowalsky, *App. Phys. Lett.* **72** (2003) 284.
- Elschner A., F. Bruder, H.-W. Heuer, F. Jonas, A. Karbach, S. Kirchmeyer, S. Thurm, F. Wehrmann, *Synth. Met.* **111-112** (2000) 139.
- Feng S.-W., H.-C. Wang, in *Organic Light Emitting Diode*, Ed. M. Mazzeo, Publ. Sciy, Croatia, 2010, p. 95.
- Forrest S. R., *J. Lumin.* **110** (2004) 378.
- Francis T. L., O. Mermer, G. Veeraraghavan, and M. Wohlgenannt, *New J. Phys.* , **6** (2004) 185.
- Frenkel, *J. Phys. Rev.* **38** (1931) 309-320.
- Friend R. H., G. J. Denton, J. J. M. Halls, N. T. Harrison, A. B. Holmes, A. Koehler, A. Lux, S. C. Moratti, K. Pichler, N. Tessler and K. Towns, *Synth.Met.* **84** (1997) 463.
- Friend R. H., G. J. Denton, J. J. M. Halls, N. T. Harrison, A. B. Holmes, A. Koehler, A. Lux, S. C. Moratti, K. Pichler, N. Tessler, K. Towns and H. F. Wittmann, *Sol. State Comm.* **102** (1997) 249.
- Friend R. H., R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. D. Santos, *Nature* **397** (1999) 121.
- Girtan M., R. Mallet, D. Caillou, C. G. Rusu, Mihaela Rusu, *Superlattices and Microstructures* **46** (2009) 44.
- Gu G., G. Parthasarathy and S.R. Forrest, *App. Phys. Lett.* **74** (1999) 305.
- Gundlach D. J., Y. Y. Lin, and T. N. Jackson, *IEEE Electron. Dev. Lett.* , **18** (1997) 87.
- Gutmann S., M. A. Wolak, M. Conrad, M. M. Beerbom, R. Schlaf, *J. Appl. Phys.* **107** (2010) 103705.
- Hadziioannou G., P. F. Van Hutten, *Semi-conducting polymers*, Wiley-VCH, Germany – 2000.
- Han S., X. Feng, Z. H. Lu, D. Johnson, R. Wood, *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 2715.
- Hang S. H., T. P. Nguyen, P. le Rendu, C. S. Hsu, *Composites: Part A* **36** (2005) 509.

- Hang S. H., T. P. Nguyen, P. Le Rendu, C. S. Hsu, *Composites: Part A*, **36** (2005) 509.
- Heliotis G., G. Itskos, R. Murray, M. D. Dawson, I. M. Watson, D. D. C. Bradley, *Adv. Mater.* **18** (2006) 334.
- Hide F., M. A. Diaz-Garcia, B. J. Schwartz, A. J. Heeger, *Acc. Chem. Res.* **30** (1997) 430.
- Hosokawa C., H. Tokailin, H. Higashi, and T. Kusumoto, *Appl. Phys. Lett.* **60** (1992) 1220.
- Huang C. C., H. F. Meng, G. K. Ho, C. H. Chen, C. S. Hsu, J. H. Huang, S. F. Horng, B. X. Chen, L. C. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **84/7** (2004) 1195.
- Huo L., Teresa L. Chen, Yi Zhou, Jianhui Hou, Hsiang-Yu Chen, Yang Yang, and Yongfang Li, *Macromolecules* **42** (2009) 4377.
- Huser T., M. Yan, *Synth. Met.* **116** (2001) 333.
- Ichikawa, J. Amagai, Y. Horiba, T. Koyama, and Y. Taniguchi, *J. Appl. Phys.*, **94**, (2003) 7796.
- Ishii H., K. Sugiyama, E. Ito and K. Seki, *Adv. Mater.* **8** (1999) 605.
- Ito, T.; H. Shirakawa, S. Ikeda, *Polym. Sci. Chem.* **12**(1974) 11.
- Jabbour G. E., Y. Kawabe, S.E. Shaheen, J.F. Wang, M.M. Morrell, B. Kippelen, and N. Peyghambarian, *Appl. Phys. Lett.* **71/13** (1997) 1762.
- Jiang Z., Z. Huang, P. Yang, J. Chen, Y. Xin, J. Xu, *Comp. Sci. & Tech.* **68** (2008) 3240.
- Kalinowski J., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **32** (1999) R179.
- Kao, K. C., W. Hwang, *Electrical Transports in Solids - with Particular Reference to Organic Semiconductors*, Pergamon Press, Oxford – 1981.
- Kepler, R. G., P. M. Beeson, S. J. Jacobs, R. A. Anderson, M. B. Sinclair, *Appl. Phys. Lett.* **66** (1995) 3618.
- Kim J.-Y, M. Kim, H. M. Kim, J. Joo, J.-H. Choi, *Optical Materials* **21** (2002) 147.
- Klenkler R. A., G. Xu, H. Aziz, and Z.D. Popovic, *Appl. Phys. Lett.*, **88** (2006)
- Lee C. H., G. Yu, D. Moses and A.J. Heeger, *Phys. Rev. B* **49** (1994) 2396.
- Lee K. W., K. H. Mo, J. W. Jang, C. E. Lee, *Photoluminescence study of the proton-irradiated MEH-PPV conjugated polyme*, *JKPS* **47/1** (2005) 130.

- Leger J. M., S. A. Carter, B. Ruhstaller, H. G. Nothofer, U. Scherf, H. Tillman, H. H. Hörhold, *Phys. R.ev. B* **68** (2003) 054209.
- Lin Y. T., T. W Zeng, W. Z. Lai, C. W. Chen, Y. Y. Lin, Y. S. Chang, W. F. Su, *Nanotech.* **17** (2006) 5781.
- List E. J. W, J. Partee, J. Shinar, U. Scherf, K. Müllen, E. Zojer, K. Petritsch, G. Leising, W. Graupner, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 10807.
- Liu J., W. Wang, H. Yu, Z. Wu, J. Peng, Y. Cao, *Solar Ener. Mat. Solar Cells* **92** (2008) 1403.
- Ma L. M., J. Liu, S. Pyo and Y. Yang, *App. Phys. Lett.* **80** (2002) 362.
- Marks R. N., J. J. M. Halls, D. D. C. Bradley, R. H. Friend and A. B. Holmes, *J. Phys.: Cond. Mat.* **6** (1994) 1379.
- Mermer O., G. Veeraraghavan, T. Francis, M. Wohlgenannt, *Solid. State. Commun.* **134**, 631-636, 2005.
- Mermer O., G. Veeraraghavan, T. Francis, Y. Sheng, D. T. Nguyen, M. Wohlgenannt, A. Kohler, M. Al-Suti, and M. Khan, *Phys. Rev. B*, **72** (2005) 205202
- Michaelson H. B., *J. Appl. Phys.* **48**, (1977) 4729.
- Monroe D, *Phys. Rev. Lett.* **54** (1985) 146.
- Moon D.G., R.B. Pode, C.J. Lee, and J.I.Han, *Appl. Phys. Lett.*, **85** (2004) 4771.
- Muktha B., D. Mahanta, S. Patil, G. Madras, *J. Sol. State Chemistry* **180** (2007) 2986.
- Murata K., S. Cina, N. C. Greenham, *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001)1193.
- Nguyễn Năng Định, *Vật lí và kĩ thuật màng mỏng*, Nhà xuất bản ĐHQGHN, Hà Nội - 2005
- Nguyễn Năng Định, *Chế tạo OLED và hệ vi lưu ứng dụng trong phân tích y-sinh và môi trường*, Báo cáo tổng kết đề tài NCCB-Định hướng ứng dụng (Bộ KH&CN) Hà Nội – 2014.
- Nguyen T.-P., P. Le Rendu, N. N. Dinh, M. Fourmigué, C. Mézière, *Synth. Met.* **138** (2003) 229.
- Oey C. C., A. B. Djurišić, C. Y. Kwong, C. H. Cheung, W. K. Chan, J. M. Nunzi, P. C. Chui, *Thin Solid Films* **492** (2005) 253.
- Ouyang J., Chi-Wei Chiu, Fang-Chung Chen, Qianfei Xu, and Yang Yang, *J. Macromolecular Science*, **41/12** (2004) 1497.

- Petrella A, M. Tamborra, P. D. Cozzoli, M. L. Curri, M. Striccoli, P. Cosma, G. M. Farinola, F. Babudri, F. Naso, A. Agostiano, *Thin Solid Films* **64-68** (2004) 451.
- Pope M., C. E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, Oxford Univ. Press, Oxford UK – 1999.
- Raju N. P., T. Savrin, V. N. Prigodin, K. I. Pokhodnya, J. S. Miller, and A. J. Epstein, *J. Appl. Phys.*, **93** (2003) 6799.
- Reddy V. S., K. Das, S. K. Ray, A. Dhar, *Proc. ASID New Delhi* – 2006, p. 215.
- Schlaf R., H. Murata, Z. H. Kafafi, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom*, **120** (2001) 149.
- Schön J. H., Ch. Kloc, A. Dodabalapur, B. Batlogg, *Science* **289** (2000) 599.
- Schroeder R., *Characterization of organic and inorganic optoelectronic semiconductor devices using advanced spectroscopic methods*, Ph.D thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg VA– 2001.
- Schubert E. F., *Light-Emitting Diodes*, Cambridge University Press, 2006.
- Servati P., S.Prakash and A. Nathan, *J. Vac. Sci. Technol. A* **20** (2002) 4.
- Sheng Y., D. T. Nguyen, G. Veeraraghavan, O. Mermer, M. Wohlgenannt, S. Qiu, U. Scherf, *Hyperfine interaction and magnetoresistance in organic semiconductors*, APS/123-QED, 2006, 1 – 10.
- Shoustikov A.A., Y. You, and M.E. Thompson, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **4** (1998) 3.
- Shtein M., J. Mapel, J. B. Benziger, and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **81** (2002) 268.
- Song T.-B., N. Li, *Electronics* **3** (2014) 190.
- Swanepoel R., *J. Phys. E: Sci. Instrum* **16** (1983) 1215.
- Tang C.W. and S. A. Van Slike, *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987) 913.
- Tauc J., R. Grigorovici, A. Vancu, *Phys. Stat. Sol.* **15** (1996) 627.
- Thuy T. T. C., Nguyen Nang Dinh, Dang Van Thanh, *Vietnam Nat. Conf. on Opticts & Spectroscopy, Can-Tho city – Aug.15-19, 2006. (J. ASEAN Comm.Sci.&Tech.,* **24** (2007) 101.

- Ton-That C., R. Matthew. P. Le Rendu, Thien-Phap Nguyen, J. Lumin **128** (2008) 2031.
- Trần Quang Trung, Đào Vĩnh Ái, Lê Khắc Bình, Hội nghị Vật lý toàn quốc lần V, Hà Nội – 11/2005
- Trần Quang Trung, Lê Thụy Thanh Giang, Hội nghị QHQP toàn quốc lần IV, Cần Thơ 08/2006.
- Trần Quang Trung, Nghiên cứu chế tạo OLED – Khảo sát cấu trúc và các tính chất đặc trưng, Luận án tiến sĩ Vật lý (Trường ĐHKHTN, ĐHQG tp. Hồ Chí Minh) Tp. Hồ Chí Minh - 2008
- Trần Quang Trung, Nguyễn Đăng Khoa, Nguyễn Hoàng Hưng, Võ Trọng Nghĩa, Phùng Đức Huy, Trần Quang Trung Hội nghị khoa học trường ĐHKHTN Tp Hồ Chí Minh -10/2004.
- Trần Quang Trung, Trần Minh Đạo, Hội nghị QHQP toàn quốc lần IV, Cần Thơ 08/2006.
- 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, Luận án tiến sĩ (Viện Vật lý, Viện HLKH&CNVN), Hà Nội – 2010.
- Trung T. Q., Nguyen Nang Dinh, Pham Duy Long, Le Hoang Mai, Nguyen T.P (2002), Hội nghị QHQP toàn quốc lần III, Nha Trang. 08/2002.
- Tsutsui T., S. Saito, NATO ASI Ser. E: Appl. Sci. **246** (1993) 123
- Turro N. J., Modern Molecular Photochemistry, University Science Books (Copyright Materials) USA, 1991.
- Uchida M., C. Adachi, T. Koyama, and Y. Taniguchi, J. Appl. Phys. **86** (1999) 1680.
- Vacca P., M. Petrosino, R. Misciosia, G. Nenna, C. Minarini, D. D. Sala, A. Rubino, Thin Solid Films **516** (2008) 4232.
- Vaufrey D., M. Ben Khalifa, J. Tardy, C. Ghica, M.G. Blanchin, C. Sandu and J. A. Roger, Semicond. Sci. Technol. **18** (2003) 253.
- Vohlgennant M., K. Tandon, S. Mazumdar, S. Ramasesha, Z. V. Vardeny, Nature **409** (2001) 494.
- Walker A. B., A. Kambili, and S.J. Martin, J. Phys. Condens. Matter. **14** (2002) 9825.

- Wang C. F., J. D. White, T. L. Lim, J. H. Hsu, S. C. Yang, W. S. Fann, K. Y. Peng, and S. A. Chen, Phys. Rev. B **67** (2003) 035202.
- Wang G.-F., X. M. Tao, R.-X. Wang, Composites Sci. & Tech. **68** (2008) 2837.
- Wang M., X. Wang, Polymer **49** (2008) 1587.
- Wannier, G. H., Phys. Rev. **52** (1937) 191.
- Wilbourn K., R. W. Murray, J. Phys. Chem. **92** (1988) 3642.
- Wohlgenannt M., K. Tandon, S. Mazumdar, S. Ramasesha, and Z. V. Vardeny, Nature, **409** (2001) 494.
- Yang C.-H., C. J. Bhongale, C.-H. Chou, S.-H. Yang, C.-N. Lo, T.-M. Chen, C.-S. Hsu, Polymer **48** (2007) 116.
- Yang S. H., T. P. Nguyen, P. Le Rendu, C. S. Hsu, Composites Part A: Appl. Sci..Manufact, **36** (2005) 509.
- Yap S.-S., R. B. Yang, T.-K. Yong, W.-O. Siew, T.-Y. Tou, Diamond & Related Mater, **18** (2009) 380.
- Yu P., Manuel Cardona, *Fundamentals of Semiconductors*, Springer, Berlin – 1996.
- Zang F. X., T. C. Sum, A. C. H. Huan, T. L. Li, W. L. Li, F. Zhu, Appl. Phys. Lett., **93** (2008) 2339.
- Zhang H., H. You, J. Shi, W. Wang, S. Guo, M. Liu, D. Ma, Synthetic Metals **156** (2006) 954.
- Zhang J., B. Wang, X. Ju, T. Liu, T. Hu, Polymer **42** (2001) 3697.
- Zhang Y., Y. Hu, J. Chen, Q. Zhou, and D. Ma, J. Phys. D **36** (2003) 2006.