

## BỘT HUỖNH QUANG ĐƠN PHA PHÁT XẠ ÁNH SÁNG TRẮNG ẤM ZnO:Al ỨNG DỤNG TRONG CÔNG NGHỆ CHIẾU SÁNG RẮN

Nguyễn Văn Quang<sup>1,4</sup>, Lê Thị Diễm Hằng<sup>2,3</sup>, Trần Mạnh Trung<sup>1,2</sup>, Nguyễn Tu<sup>1,2</sup>, Tống Thị Hào Tâm<sup>6</sup>, Lê Tiến Hà<sup>2,5</sup>, Đào Xuân Việt<sup>3</sup>, Phạm Thành Huy<sup>1,2</sup>, Đỗ Quang Trung<sup>1,2\*</sup>, Phan Thị Kim Loan<sup>7</sup>

<sup>1</sup>Viện nghiên cứu Tiên tiến PHENIKAA (PIAS) - Trường Đại học PHENIKAA,

<sup>2</sup>Viện Nghiên cứu & Công nghệ PHENIKAA (PRATI) - Tập Đoàn Phương Hoàng Xanh A&A,

<sup>3</sup>Viện Tiên tiến Khoa học và Công nghệ - Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội,

<sup>4</sup>Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2, <sup>5</sup>Trường Đại học Khoa học - ĐH Thái Nguyên

<sup>6</sup>Viện Công nghệ Thông tin và Kinh tế số - Trường Đại học Kinh tế quốc dân, <sup>7</sup>Trường Đại học Cần Thơ

### TÓM TẮT

Bột huỳnh quang ZnO pha tạp Al<sup>3+</sup> được chế tạo thành công bằng phương pháp khuếch tán bề mặt. Kết quả nghiên cứu cấu trúc tinh thể cho thấy sau khi sử dụng năng lượng nhiệt khuếch tán ion Al<sup>3+</sup> vào trong mạng nền đã làm cho các đỉnh nhiễu xạ của pha tinh thể lục giác của ZnO dịch chuyển về góc 2θ lớn hơn làm cho thể tích ô cơ sở của bột ZnO:Al giảm. Kết quả khảo sát phổ huỳnh quang theo nhiệt độ và nồng độ pha tạp ion Al<sup>3+</sup> cho thấy rằng khi nhiệt độ tăng, nồng độ ion Al<sup>3+</sup> khuếch tán vào trong mạng nền tăng và tạo ra nhiều sai hỏng trong mạng nền làm mở rộng vùng phát xạ trong vùng ánh sáng nhìn thấy về phía ánh sáng đỏ. Với mẫu bột ZnO:Al 3%mol ủ ở nhiệt độ 800 °C trong 2 giờ cho phổ phát xạ có cường độ mạnh nhất tại bước sóng 542 nm và bán độ rộng đỉnh phổ ~ 186 nm bao trùm toàn bộ vùng ánh sáng nhìn thấy. Thử nghiệm chế tạo LED sử dụng bột ZnO:Al phủ lên chip UV-LED cho phát xạ ánh sáng trắng ấm với nhiệt độ màu T = 4067 K và hệ số trả màu cao CRI = 87. Các kết quả nghiên cứu nhận được cho thấy bột huỳnh quang ZnO:Al có tiềm năng ứng dụng trong chế tạo điốt phát quang ánh sáng trắng.

**Từ khóa:** Bột huỳnh quang đơn pha; ZnO:Al; điốt phát quang ánh sáng trắng; phương pháp khuếch tán bề mặt

*Ngày nhận bài: 02/8/2019; Ngày hoàn thiện: 19/8/2019; Ngày đăng: 23/8/2019*

## SINGLE-PHASED WARM WHITE-LIGHT-EMITTING ZnO:Al PHOSPHOR FOR SOLID-STATE LIGHTING APPLICATIONS

Nguyen Van Quang<sup>1,4</sup>, Le Thi Diem Hang<sup>2,3</sup>, Tran Manh Trung<sup>1,2</sup>, Nguyen Tu<sup>1,2</sup>, Tong Thi Hao Tam<sup>6</sup>, Le Tien Ha<sup>2,5</sup>, Dao Xuan Viet<sup>3</sup>, Pham Thanh Huy<sup>1,2</sup>, Do Quang Trung<sup>1,2\*</sup>, Phan Thi Kim Loan<sup>7</sup>

<sup>1</sup>Phenikaa Institute for Advanced Study (PIAS) - Phenikaa University,

<sup>2</sup>Phenikaa Research and Technology Institute (PRATI) - A&A Green Phoenix Group,

<sup>3</sup>Advanced Institute of Science and Technology - Hanoi University of Science and Technology,

<sup>4</sup>Hanoi Pedagogical University 2, <sup>5</sup>Faculty of Physics & Technology - TNU,

<sup>6</sup>School of Information Technology and Digital Economics - National Economics University, <sup>7</sup>Can Tho University

### ABSTRACT

Al-doped ZnO powder was successfully fabricated by a surface diffusion method. The characterization of the crystal structure shows that the diffraction peaks of the hexagonal crystal phase of ZnO shifted to a larger angle of 2θ, following by the decrease of cell volume of ZnO:Al powder after using the thermal energy to diffuse Al<sup>3+</sup> ions into the host lattice. The photoluminescence spectra of obtained products showed that when the temperature increases, a higher concentration of Al<sup>3+</sup> ion considerably diffuses into the ZnO host lattice and creates many defects following by a red shift of emission band in the visible region. By optimizing the synthesis condition, the PL of ZnO:Al (3%mol) sample annealed at 800 °C for 2 hours shows the highest emission intensity peak at 542 nm with a full width at half maximum (FWHM) bandwidth of ~ 186 nm, covering the whole visible region. After coating ZnO:Al phosphor on a UV-LED chip, the as-received LED exhibits a warm white light emitting with the correlated color temperature (CCT) of 4067 K and a high color rendering index (CRI) of 87. Therefore, ZnO:Al phosphors show a great potential to be used in the manufacture of white light-emitting diodes.

**Keyword:** Single-Phased phosphor; ZnO:Al; WLED; surface diffusion method

*Received: 02/8/2019; Revised: 19/8/2019; Published: 23/8/2019*

\* Corresponding author. Email: trung.doquang@phenikaa-iuni.edu.vn

## 1. Giới thiệu

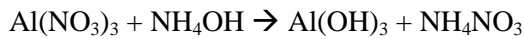
LED phát xạ ánh sáng trắng (WLED) thông thường được chế tạo bởi hai cách sau: i) Sử dụng bột huỳnh quang màu vàng YAG:Ce phủ lên chip LED xanh lam (Blue-LED); ii) Sử dụng các bột đơn sắc gồm xanh lam (B), xanh lục (G) và đỏ (R) phủ lên các chip LED tử ngoại (UV LED) [1]–[3]. Với cách đầu tiên, WLED có hệ số trả màu (CRI) thấp do trong phổ phát xạ ánh sáng của bột YAG:Ce thiếu vùng phát xạ màu đỏ. Còn với trường hợp LED sử dụng bột RGB có thể dễ dàng điều chỉnh dải phổ phát xạ ánh sáng như CRI, nhiệt độ màu (CCT), tuy nhiên bột RGB thường sử dụng các ion tạp chất đất hiếm nên giá thành cao và không thân thiện với môi trường [2]–[5]. Để giải quyết vấn đề này gần đây đã có rất nhiều các nỗ lực nghiên cứu nhằm nâng cao chất lượng bột phát xạ YAG:Ce bằng cách đồng pha tạp các tạp chất bổ sung thành phần phát xạ màu đỏ [6]–[8], tìm ra các bột huỳnh quang đơn pha mới cho phát xạ ánh sáng trắng mà không sử dụng nguồn tạp chất đất hiếm trên cơ sở sử dụng chip Blue-LED hoặc UV-LED [9]–[13]. ZnO là bán dẫn thuộc nhóm II-VI với vùng cấm thẳng (độ rộng vùng cấm 3,3 – 3,4 eV) và năng lượng liên kết exciton lớn (60 meV), nó là một vật liệu hứa hẹn cho những ứng dụng rộng rãi trong chế tạo các thiết bị quang điện tử như: Laser tử ngoại, detector, pin năng lượng mặt trời, điốt phát quang (LEDs), ... [13]–[17]. Về cơ bản ZnO có thể cho phát xạ dải rộng từ vùng tử ngoại gần đến vùng ánh sáng khả kiến [14]. Các phát xạ trong vùng tử ngoại liên quan đến các chuyển mức phát xạ gần bờ vùng (NBE) trong khi đó các phát xạ trong vùng ánh sáng nhìn thấy chủ yếu do các sai hỏng trong mạng nền gây ra. Các phát xạ do sai hỏng của ZnO liên quan đến chuyển mức phát xạ từ các trạng thái sai hỏng như: khuyết oxy ( $V_O$ ), khuyết kẽm ( $V_{Zn}$ ), oxy điền kẽ ( $O_i$ ), kẽm điền kẽ ( $Zn_i$ ), cặp donor-acceptor và các trạng thái bề mặt [13], [18]. Đối với vật liệu ZnO không pha tạp, các sai hỏng chính đóng góp vào phát xạ huỳnh quang trong vùng ánh sáng nhìn thấy là kẽm điền kẽ và nút khuyết oxy [17]. Do vậy, bằng cách

nào đó (công nghệ hoặc pha tạp) có thể tạo ra nhiều tâm kích hoạt từ các trạng thái sai hỏng trong mạng nền ZnO để tạo ra dải phát xạ ánh sáng trắng có khả năng ứng dụng trong công nghệ chiếu sáng rắn (tạo ra WLED) hiệu suất cao, chỉ số hoàn trả màu cao và thân thiện với môi trường [19]. Gần đây, một số nghiên cứu cho thấy bằng công nghệ chế tạo hoặc pha tạp trong mạng nền ZnO có thể tạo ra WLED sử dụng nguồn kích thích UV hoặc blue LED. Năm 2013 nhóm tác giả **Shi** công bố đã chế tạo được bột ZnO pha tạp Mg cho phát xạ ánh sáng dải rộng trong vùng nhìn thấy khi được kích thích bởi bước sóng NUV [13]. Tiếp đó, nhóm tác giả đó tác giả **Sundarakannan** và các đồng nghiệp công bố đã chế tạo được bột ZnO [11] và ZnO:Al [12] bằng phương pháp sol-gel, bột được phủ lên chip Blue-LED và cho phát xạ ánh sáng trắng. Tuy nhiên bột ZnO cho phát xạ ánh sáng trắng với nhiệt độ màu là 4986 K và CRI =75 (bán độ rộng đỉnh phát xạ ~ 46 nm), bột ZnO:Al cho hệ số trả màu cao hơn (CRI=91) nhưng nhiệt độ màu lại rất thấp (CCT=2115 K). Như vậy để tạo ra phát xạ ánh sáng trắng âm (CRI cao và tọa độ màu nằm trong vùng ánh sáng trắng) trên cơ sở vật liệu ZnO cũng đang là một thách thức đối với các nhà nghiên cứu. Như một phương pháp pha tạp vẫn được sử dụng trong công nghệ vi điện tử [20], [21], phương pháp khuếch tán bề mặt (surface diffusion) là phương pháp đơn giản, hiệu quả để pha tạp (cấy) các tạp chất gần lớp bề mặt của vật liệu [22]. Trong bài báo này, chúng tôi báo cáo chế tạo bột huỳnh quang ZnO pha tạp Al bằng phương pháp khuếch tán bề mặt. Sự ảnh hưởng của nhiệt độ khuếch tán, nồng độ tạp chất đưa vào đến cấu trúc và tính chất quang của vật liệu cũng được thảo luận chi tiết trong bài báo. Kết quả thử nghiệm chế tạo LED trên cơ sở bột chế tạo được cho thấy, bột huỳnh quang ZnO:Al có tiềm năng ứng dụng trong chế tạo WLED được kích thích bởi chip LED tử ngoại gần.

## 2. Thực nghiệm

Bột huỳnh quang ZnO:Al được chế tạo bằng phương pháp khuếch tán bề mặt sử dụng tiền chất ban đầu gồm bột ZnO thương mại (xuất

xứ Merck, > 99%), muối  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (xuất xứ Mecrk, >99%), dung dịch  $\text{NH}_4\text{OH}$ , nước tách ion. Với lượng bột ZnO xác định, muối  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  pha vào theo tỷ lệ mol pha tạp trong mạng nền. Ban đầu, bột ZnO được phân tán trong nước tách ion bằng máy khuấy từ. Muối  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  hòa tan trong nước tách ion sao cho dung dịch thu được là đồng nhất. Tiếp theo đổ dung dịch chứa muối nhôm vào trong hỗn hợp dung dịch ZnO và tiếp tục khuấy trong thời gian 2 giờ. Cho từ từ dung dịch  $\text{NH}_4\text{OH}$  vào trong hỗn hợp dung dịch trên để tạo ra kết tủa nhôm hydroxit  $\text{Al}(\text{OH})_3$  trên bề mặt các hạt bột ZnO. Phản ứng hình thành kết tủa nhôm trên bề mặt hạt bột ZnO:

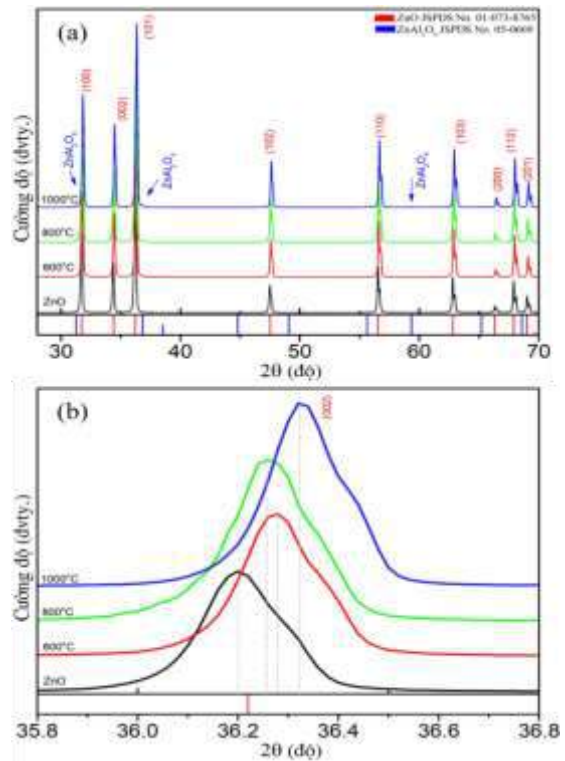


Hỗn hợp sau kết tủa thu được cho sấy khô ở nhiệt độ 200 °C trong thời gian 5 giờ. Ion  $\text{Al}^{3+}$  được khuếch tán vào mạng nền ZnO bằng năng lượng nhiệt thông qua quá trình ủ mẫu ở các nhiệt độ khác nhau (từ 600 - 1000 °C trong thời gian 2 giờ) trong môi trường không khí. Sản phẩm bột ZnO:Al sau đó được phân tích các tính chất như hình thái bề mặt, cấu trúc và tính chất quang nhằm tối ưu hóa các điều kiện công nghệ chế tạo. Các phương pháp phân tích được sử dụng bao gồm: phương pháp chụp ảnh hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM) và phân tích thành phần hóa học bằng phương pháp tán xạ năng lượng tia X (EDS) trên thiết bị (FESEM-JEOL/JSM-7600F); phương pháp đo phổ nhiễu xạ tia X (XRD)- (Rigaku D/MAX-2500/PC với nguồn phát tia X Cu  $K_\alpha$  ( $\lambda = 0,154$  nm)) kết hợp với phần mềm MDI Jade 5.0 để tính toán các thông số mạng tinh thể; phân tích phổ huỳnh quang (PL) và kích thích huỳnh quang (PLE) trên thiết bị Nanolog (HORIBA Jobin Yvon) sử dụng đèn Xenon.

Để chế tạo thử nghiệm LED, chúng tôi sử dụng ZnO:Al (đã được tối ưu các điều kiện công nghệ chế tạo) trộn với silicon hai thành phần PDMS (Polydimethylsiloxane hàng **Dow Corning OE-7304 Optical Encapsulant**, tỷ lệ pha trộn 2 thành phần là 1:1) phủ lên Chíp UV-LED bước sóng 310 nm (SEOUL VIOSYS Model: CUD1GFA).

Sau đó sử dụng thiết bị phân tích Gamma Scientific RadOMA GS-1290 spectroradiometer để đo các đặc trưng điện quang của LED.

### 3. Kết quả và thảo luận



**Hình 1.** Phổ XRD của bột ZnO và ZnO pha tạp 3% Al ủ ở các nhiệt độ khác nhau (a) và phổ nhiễu xạ tập trung tại mặt (002) (b)

Hình 1a là phổ XRD của các mẫu bột ZnO thương mại và bột ZnO pha tạp 3%mol Al ủ ở các nhiệt độ khác nhau từ 600 – 1000 °C trong thời gian 2 giờ. Kết quả cho thấy, hầu hết các đỉnh nhiễu xạ thu được đặc trưng cho pha tinh thể lục giác của ZnO (hexagonal wurtzite, theo thẻ chuẩn JSPDS file No: 36-1451, thuộc nhóm không gian F63mc (186)), với các mặt tinh thể đặc trưng (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), và (201) [12], [16], [23]–[25]. Khi ủ ở nhiệt độ 600 và 800 °C, phổ XRD của bột ZnO:Al (3%mol) không xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ liên quan đến các kim loại tiền chất đưa vào ngoài các đỉnh nhiễu xạ pha lục giác của ZnO. Ở nhiệt độ ủ 1000 °C, ngoài các đỉnh nhiễu xạ của ZnO chúng tôi còn quan sát thấy các đỉnh nhiễu xạ có cường độ yếu hơn đặc trưng cho

pha tinh thể ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> với các mặt nhiễu xạ đặc trưng (220), (311), (511) và (440) tại các góc 2θ tương ứng là 31,3, 36,8, 59,3 và 65,2 (cấu trúc spinel theo thể chuẩn JSPDS file No: 05-0669) [12], [26], [27]. Nguyên nhân của sự hình thành pha tinh thể ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> có thể do khi nhiệt độ ủ cao ion Al<sup>3+</sup> khuếch tán vào mạng nền ZnO lớn, tạo ra vùng pha tạp mạnh trên bề mặt hạt bột ZnO và khi tỷ lệ ion pha tạp [Al<sup>3+</sup>]=2[Zn<sup>2+</sup>] sẽ hình thành pha ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [26], [28]–[30] thay vì hình thành pha Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trên bề mặt ZnO [31]. Mặt khác do sự sai khác về các thông số mạng của ZnO (lục giác) và ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (lập phương) nên ở nhiệt độ cao, ứng suất nhiệt hình thành lớn dẫn đến ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sẽ co cụm hình thành hạt nano trên bề mặt hạt bột ZnO (sẽ chứng minh ở kết quả đo FESEM và EDS).

Khi quan sát ở góc nhiễu xạ hẹp của đỉnh đặc trưng ở mặt (002) trên Hình 1b cho thấy các mẫu pha tạp sau khi ủ nhiệt có xu hướng dịch chuyển về phía góc nhiễu xạ lớn hơn điều đó chứng tỏ có sự ảnh hưởng đáng kể của tạp chất đưa vào và nhiệt độ ủ mẫu [25].

Sử dụng phần mềm MDI Jade 5.0 và công thức Debye – Secherrer (công thức (1)) [14],

[17] tính toán được các thông số mạng và kích thước tinh thể thể hiện trong bảng 1.

$$D = K \cdot \lambda / \beta \cdot \cos\theta \quad (1)$$

Trong đó: D là kích thước tinh thể, λ là bước sóng tia X, β = (FWHM) bán độ rộng đỉnh phổ nhiễu xạ, θ góc nhiễu xạ.

Trên bảng 1 cho thấy sau khi pha tạp 3% Al và ủ nhiệt ở các nhiệt độ 600, 800 và 1000 °C thể tích ô cơ sở của các mẫu lần lượt là 0,04758, 0,04763 và 0,0474 nm<sup>3</sup> đều giảm hơn so với mẫu bột ZnO thương mại là 0,04787 nm<sup>3</sup>. Thể tích ô cơ sở giảm là do giảm là do bán kính ion Al<sup>3+</sup> (0,053 nm) nhỏ hơn Zn<sup>2+</sup> (0,074 nm) và độ dài liên kết cộng hóa trị Al-O ngắn hơn liên kết Zn-O [12], [14], [23], [25], [32], [33]. Kết quả nhận được này chứng tỏ dưới tác dụng của nhiệt độ ủ ion Al<sup>3+</sup> đã được khuếch tán vào mạng nền ZnO và ở nhiệt độ ủ càng cao thì lượng Al<sup>3+</sup> khuếch tán vào mạng nền tăng. Trên bảng 1 cũng cho thấy dưới ảnh hưởng của nhiệt độ kích thước tinh thể trung bình của các mẫu tăng dần khi nhiệt độ ủ tăng, mẫu ZnO thương mại là 52,35 nm, các mẫu ủ ở 600, 800 và 1000 °C lần lượt là 53,54, 51,42 và 57,69 nm.

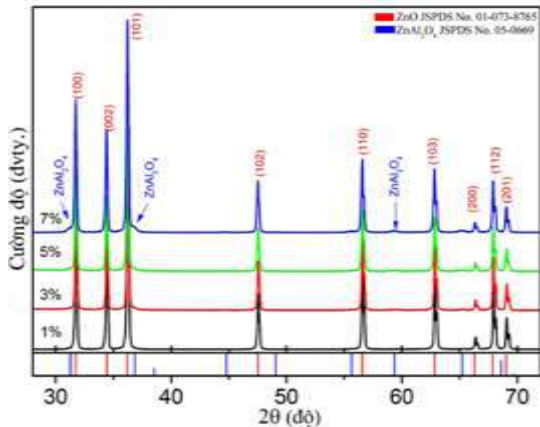
**Bảng 1.** Các thông số mạng

Mẫu	Hàng số mạng		Thể tích ô cơ sở	Kích thước tinh thể trung bình
	a (nm)	c (nm)	V(nm <sup>3</sup> )	(nm)
ZnO	0,32566	0,52115	0,04787	52,35
3% Al-ZnO-600°C	0,32486	0,5206	0,04758	53,54
3% Al-ZnO-800°C	0,3249	0,52107	0,04763	51,42
3% Al-ZnO-1000°C	0,32428	0,52042	0,0474	57,69

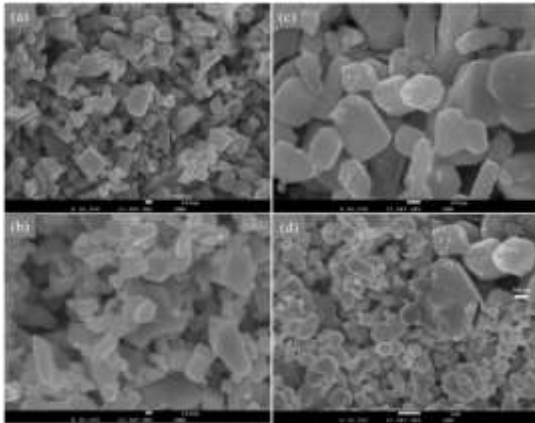
Phổ XRD của bột ZnO pha tạp Al với nồng độ thay đổi từ 1 đến 7% mol, được ủ ở nhiệt độ 800 °C trong thời gian 2 giờ thể hiện trên Hình 2.

Kết quả chỉ ra rằng, với nồng độ tạp thấp từ 1 - 3% trên phổ chỉ quan sát thấy các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho pha tinh thể lục giác của ZnO. Tuy nhiên, khi nồng độ tạp tăng từ 5-7% ở nhiệt độ ủ này cho thấy xuất hiện thêm các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho pha tinh spinel của ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Các đỉnh nhiễu xạ của pha tinh thể ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> tăng dần khi nồng độ tạp Al tăng. Trong các mẫu thí nghiệm ở cả nhiệt độ ủ cao và nồng độ pha tạp cao chúng tôi cũng không quan sát thấy các đỉnh nhiễu xạ của các pha tinh thể Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Kết quả này cho thấy tạp chất Al dưới tác dụng của nhiệt độ đã khuếch tán vào mạng nền ZnO và ở nồng độ cao hoặc nhiệt độ ủ cao đã làm thay đổi lớp bề mặt ZnO bằng cách hình thành nên các hạt nano ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> trên bề mặt các hạt bột ban đầu.



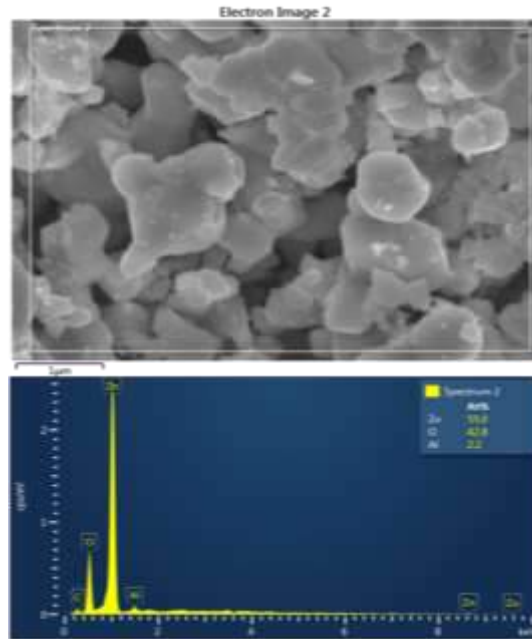
**Hình 2.** Phổ XRD ZnO pha tạp 3% Al ủ ở 800 °C với các nồng độ pha tạp khác nhau



**Hình 3.** Ảnh FESEM của vật liệu nguồn ZnO (a), và ZnO pha tạp Al ( $[Al^{3+}]/[Zn^{2+}] = 3\%$  mol) ủ ở nhiệt độ 600 °C (b), 800 °C (c), 1000 °C (d)

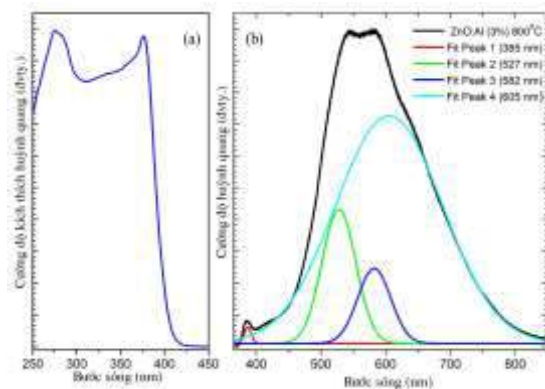
Hình 3 là ảnh FESEM của bột ZnO và bột ZnO pha tạp 3% Al được ủ ở các nhiệt độ từ 600 – 1000 °C trong thời gian 2 giờ. Mẫu bột ZnO thương mại được thể hiện trên Hình 3a cho thấy bột có dạng hạt, kích thước trung bình từ 100 – 500 nm và có bề mặt nhẵn bóng. Khi pha tạp 3%mol Al và ủ khuếch tán ở nhiệt độ 600 °C (Hình 3b) cho thấy kích thước hạt phân bố của hạt gần như không thay đổi, bề mặt hạt bột được phủ lớp màng xốp. Khi tăng nhiệt độ ủ lên 800 °C (Hình 3c), ở nhiệt độ này hình thái và kích thước hạt đổi không nhiều so với các mẫu ủ ở 600 °C, tuy nhiên trên bề mặt bắt đầu xuất hiện các hạt nano màu trắng. Các hạt nano xuất hiện trên hạt nano ZnO ban đầu là các hạt nano tinh thể  $ZnAl_2O_4$  (cấu trúc spinel của  $ZnAl_2O_4$  hình thành ở nhiệt độ trên 500 °C). Tiếp tục tăng nhiệt độ ủ lên 1000 °C, trên ảnh FESEM Hình

3d cho thấy kích thước các hạt bột tăng lên không đáng kể, tuy nhiên kích thước các hạt bột trên hạt ZnO tăng và đạt đến cỡ vài chục nanomet (xem ảnh chèn trong hình ủ tại nhiệt độ 1000 °C). Các hạt bột này là các hạt  $ZnAl_2O_4$  được hình thành do phản ứng pha rắn trên bề mặt hạt ZnO trong đó Al kết hợp với Zn tạo ra (phổ XRD, Hình 1a, ủ tại 1000 °C) [31].



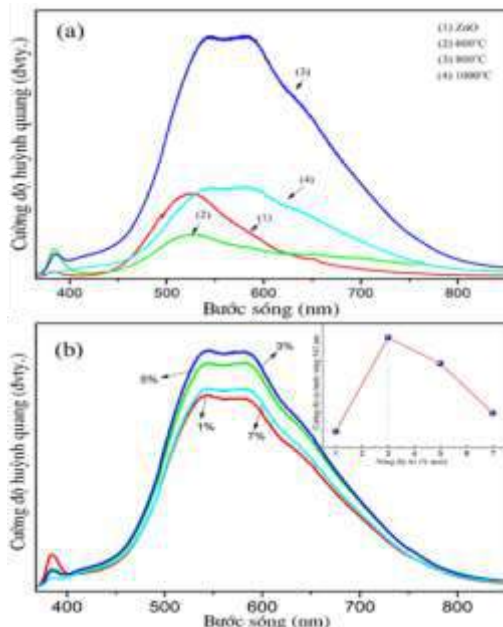
**Hình 4.** Phổ EDS của bột ZnO:Al ( $[Al^{3+}]/[Zn^{2+}] = 3\%$  mol) ủ ở 1000 °C

Hình 4 là phổ EDS của bột ZnO:Al (3%) được ủ tại 1000 °C trong thời gian 2 giờ và bảng thành phần phần trăm các nguyên tố hóa học. Tỷ lệ các nguyên tố hóa học là Zn: 55%, O: 42,8 %, Al: 2,2 %. Tỷ lệ Al đo được gần với tỷ lệ pha tạp theo tính toán ban đầu.



**Hình 5.** Phổ PLE (a) và PL (b) của bột ZnO:Al ( $[Al^{3+}]/[Zn^{2+}] = 3\%$  mol) ủ ở 800 °C

Hình 5 là phổ PLE và PL của bột ZnO:Al (3%) ủ tại nhiệt độ 800 °C trong thời gian 2 giờ được kích thích bởi bước sóng 325 nm của đèn Xenon. Phổ PL trên Hình 5b cho thấy một dải phát xạ rộng từ 365 đến hơn 800 nm gồm hai vùng phát xạ chính là vùng UV và vùng nhìn thấy. Sử dụng hàm Gauss FIT các đỉnh phổ cho thấy vùng UV có đỉnh tại bước sóng 385nm, vùng nhìn thấy với các đỉnh tại bước sóng 414, 520, 554 và 615 nm. Đỉnh phát xạ 385 nm liên quan đến chuyển mức phát xạ bờ vùng (NBE) trong ZnO [18], [34]–[37]; đỉnh 414 nm có nguồn gốc từ chuyển mức phát xạ liên quan đến các sai hỏng do Zn điền kẽ gây ra ( $Zn_i$ ) [11], [12], [18], [34]; đỉnh phát xạ 520 nm có thể có nguồn gốc từ chuyển mức phát xạ liên quan đến nút khuyết oxy ( $V_O$ ) [12], [38] hoặc nút khuyết kẽm gây ra ( $V_{Zn}$ ) [13]; bước sóng 554 nm có thể liên quan tới phát xạ do nút khuyết oxy ion hóa lần 1 gây ra ( $V_O^+$ ) [36], [38]; còn phát xạ đỏ tại bước sóng 615 nm có nguồn gốc từ chuyển mức phát xạ liên quan đến nút khuyết oxy bị ion hóa hai lần gây ra ( $V_O^{++}$ ) [37] hoặc có thể do thừa oxy gây ra [14], [25]. Phổ PLE (Hình 5a) đo tại bước sóng 582 nm cho thấy bờ hấp thụ chính tại bước sóng 378 nm liên quan đến hấp thụ bờ vùng trong ZnO.

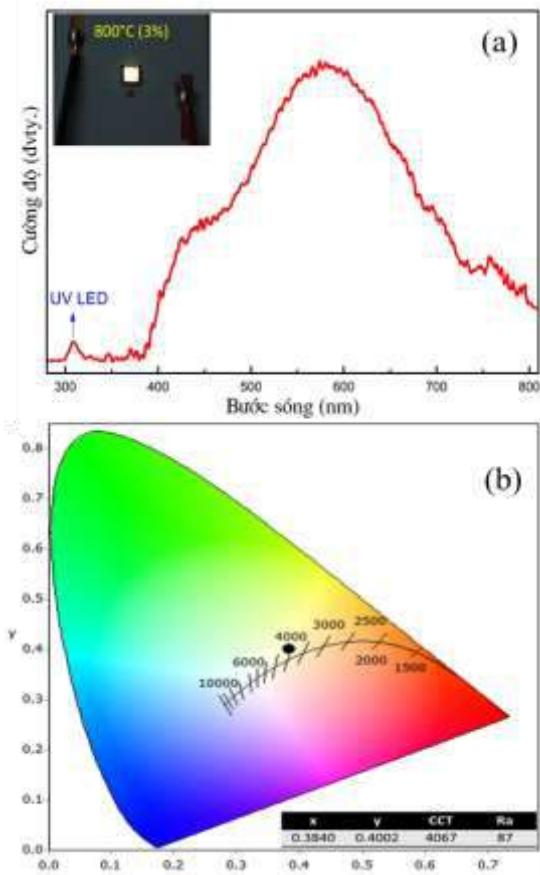


**Hình 6.** Phổ PL của bột ZnO và ZnO pha tạp 3%Al ủ ở nhiệt độ từ 600-1000 °C (a) và phổ PL của bột ZnO:Al ủ ở 800 °C với các nồng độ khác nhau (b)

Trên Hình 6 là phổ PL của bột ZnO và ZnO:Al (3%mol) ủ ở nhiệt độ 600-1000 °C được kích thích bởi bước sóng 325 nm của đèn Xenon. Đối với bột ZnO (Hình 6a-1), phổ PL cho thấy một đỉnh phát xạ UV có cường độ yếu có nguồn gốc từ chuyển mức phát xạ gần bờ vùng và một dải phát xạ trong vùng nhìn thấy có đỉnh tại bước sóng 527 nm. Khi pha tạp 3%mol Al và ủ tại 600 °C, có cường độ phát xạ UV (385 nm) tăng khá mạnh và dải phát xạ trong vùng nhìn thấy mở rộng ra vùng đỏ so với mẫu ZnO ban đầu (Hình 6a-2). Kết quả này cũng phù hợp với kết quả phân tích XRD (Hình 1a) là ở nhiệt độ ủ này ion  $Al^{3+}$  bắt đầu khuếch tán vào mạng nền ở lớp bề mặt và tạo ra các nút khuyết oxy gây ra các phát xạ trong vùng đỏ. Ngoài ra nhiệt độ ủ này cũng làm chất lượng tinh thể tăng nên làm tăng phát xạ bờ vùng. Khi ủ ở nhiệt độ 800 °C (Hình 6a-3), cường độ đỉnh phát xạ NBE ở 385 nm không tăng mà giảm nhẹ, thay vào đó là cường độ phát xạ trong vùng nhìn thấy tăng mạnh, phổ phát xạ trong vùng nhìn thấy mở rộng với bán độ rộng (FWHM) ~ 186 nm lớn hơn ~ 3 lần (64 nm) so với công bố của tác giả **B. Sundarakannan** thu được trên mẫu ZnO [11]. Khi  $Al^{3+}$  vào trong mạng nền ZnO sẽ tạo các liên kết với oxy trong mạng nền (Al-O) do vậy liên kết ban đầu của mạng nền Zn-O sẽ mất đi oxy hình thành các nút khuyết oxy ( $V_O$ ) [12], [18] ngoài ra tương tác bề mặt của Al với hạt ZnO cũng hình thành liên kết Al-O và làm lớp bề mặt khuyết thêm oxy đó là nguyên nhân tạo ra các phát xạ sai hỏng liên quan đến các nút khuyết oxy và sự mở rộng vùng phổ phát xạ sang vùng đỏ.

Tiếp tục tăng nhiệt độ ủ lên 1000 °C, trên phổ huỳnh quang Hình 6a-4 cho thấy cường độ phát xạ trong vùng nhìn thấy giảm và đỉnh phát xạ NBE bị dập tắt. Kết quả này cho thấy ở nhiệt độ ủ cao chất lượng tinh thể giảm do ứng suất nhiệt gây ra và cũng tạo ra nhiều các sai hỏng. Mặt khác ở nhiệt độ này do lượng ion  $Al^{3+}$  khuếch tán vào trong mạng nền lớn và hình thành nên pha tinh thể  $ZnAl_2O_4$  không đóng góp cho phát xạ của mẫu. Kết quả nhận được cũng phù hợp với kết quả đo được ở phổ XRD và ảnh FESEM ở phần trên.

Để khảo sát ảnh hưởng của nồng độ pha tạp đến tính chất quang của bột ZnO:Al, chúng tôi giữ nhiệt độ ở 800 °C trong thời gian 2 giờ và thay đổi nồng độ tạp đưa vào từ 1 – 7% (Hình 6b). Kết quả thu được cho thấy i) trong vùng UV: mẫu pha tạp 1%Al cho cường độ huỳnh quang đỉnh UV lớn nhất, với nồng độ tạp Al tăng thì lượng lớn ion Al<sup>3+</sup> khuếch tán vào mạng nền ảnh hưởng đến chất lượng tinh thể của ZnO dẫn đến làm giảm các phát xạ bờ vùng, ở nồng độ Al đưa vào 7% thì giông như phát xạ bờ vùng bị dập tắt; ii) trong vùng khả kiến: khi nồng độ tạp Al đưa vào tăng thì cường độ huỳnh quang tăng và đạt cực đại tại nồng độ Al 3%, sau đó khi tăng nồng độ Al tiếp thì cường độ huỳnh quang giảm. Nguyên nhân cường độ huỳnh quang giảm là do hiện tượng dập tắt huỳnh quang do nồng độ gây ra.



**Hình 7.** Phổ LED sử dụng chip UV 310 nm phủ bột ZnO:Al (3%) ở nhiệt độ 800 °C (a), Giản đồ CIE đánh dấu vị trí tọa độ màu của LED (b)

Trên Hình 7a phổ LED được phủ bột ZnO:Al 3% ở nhiệt độ 800 °C trên chip UV 310 nm

được bơm với dòng 0,25 mA. Trên phổ phát xạ của LED cho thấy một đỉnh phát xạ cường độ yếu tại bước sóng 310 nm (phát xạ do nguồn chip UV) và dải phát xạ rộng từ 400 đến hơn 800 nm và có đỉnh ở khoảng gần 600 nm (Ảnh chèn trong Hình 3.8a là ảnh chụp LED). Hình 7b là giản đồ CIE được đánh dấu tọa độ màu của LED phủ bột ZnO:Al 3% ở 800 °C và các thông số của LED được thể hiện trong bảng chèn trong hình. Tọa độ màu (x, y) là 0,3840, 0,4002 với nhiệt độ màu 4067 và hệ số hoàn trả màu cao Ra ~ 87. Với kết quả này thì LED thu được phát xạ ánh sáng trắng ấm với hệ số hoàn trả màu cao.

### Kết luận

Trong nghiên cứu này, bằng phương pháp khuếch tán bề mặt đơn giản, chúng tôi đã chế tạo thành công bột huỳnh quang ZnO pha tạp Al cho hiệu suất phát quang với cường độ phát xạ lớn. Mẫu tối ưu được ở 800 °C có cường độ phát xạ mạnh với bán độ rộng lớn (~186 nm) bao trùm toàn bộ vùng ánh sáng nhìn thấy. Thử nghiệm chế tạo LED trên cơ sở bột huỳnh quang chế tạo được phủ trên chip UV-LED cho phát xạ ánh sáng trắng ấm với hệ số trả màu cao (~87). Các kết quả nghiên cứu cho thấy bột huỳnh quang ZnO:Al chế tạo bằng phương pháp khuếch tán bề mặt là vật liệu hứa hẹn trong chế tạo điốt phát quang ánh sáng trắng.

### Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.03-2017.39.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. A. Calzolari, A. Ruini, and A. Catellani, "Transparent Conductive Oxides as Near-IR Plasmonic Materials: The Case of Al-Doped ZnO Derivatives," *ACS Photonics*, Vol. 1, No. 8, pp. 703–709, 2014.
- [2]. C. Yang, Z. Zhang, G. Hu, R. Cao, X. Liang, and W. Xiang, "A novel deep red phosphor Ca<sub>14</sub>Zn<sub>6</sub>Ga<sub>10</sub>O<sub>35</sub>:Mn<sup>4+</sup> as color converter for warm W-LEDs: Structure and luminescence

- properties,” *J. Alloys Compd.*, Vol. 694, pp. 1201–1208, 2016.
- [3]. Y. D. Xu *et al.*, “Preparation and luminescent properties of a new red phosphor (Sr<sub>4</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>25</sub>:Mn<sup>4+</sup>) for white LEDs,” *J. Alloys Compd.*, Vol. 550, pp. 226–230, 2012.
- [4]. P. Pust *et al.*, “Narrow-band red-emitting Sr[LiAl<sub>3</sub>N<sub>4</sub>]:Eu<sup>2+</sup> as a next-generation LED-phosphor material,” *Nat. Mater.*, Vol. 13, No. 9, pp. 891–896, 2014.
- [5]. M. Dalal, V. B. Taxak, S. Chahar, A. Khatkar, and S. P. Khatkar, “A promising novel orange-red emitting SrZnV<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Sm<sup>3+</sup> nanophosphor for phosphor-converted white LEDs with near-ultraviolet excitation,” *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 89, pp. 45–52, 2016.
- [6]. W. Xiang *et al.*, “Growth and characterization of air annealing Mn-doped YAG:Ce single crystal for LED,” *J. Alloys Compd.*, Vol. 542, pp. 218–221, 2012.
- [7]. Z. Pan, J. Chen, H. Wu, and W. Li, “Red emission enhancement in Ce<sup>3+</sup>/Mn<sup>2+</sup> co-doping suited garnet host MgY<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>SiO<sub>12</sub> for tunable warm white LED,” *Opt. Mater. (Amst.)*, Vol. 72, pp. 257–264, 2017.
- [8]. S. Feng *et al.*, “Spectrum regulation of YAG:Ce transparent ceramics with Pr, Cr doping for white light emitting diodes application,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 37, No. 10, pp. 3403–3409, 2017.
- [9]. R. Cao *et al.*, “A single-phase NaCa<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>12</sub>:Sm<sup>3+</sup> phosphor: Synthesis, energy transfer, and luminescence properties,” *J. Lumin.*, Vol. 212, pp. 23–28, 2019.
- [10]. M. Shang, J. Fan, Y. Zhang, H. Lian, and J. Lin, “White-light generation and full-color in single-phase garnet-based phosphors,” *Inorg. Chem. Commun.*, Vol. 52, pp. 73–76, 2015.
- [11]. B. Sundarakannan and M. Kottaisamy, “Synthesis of blue light excitable white light emitting ZnO for luminescent converted light emitting diodes (LUCOLEDs),” *Mater. Lett.*, Vol. 165, pp. 153–155, 2016.
- [12]. B. Sundarakannan and M. Kottaisamy, “ZnO:Al – A yellowish orange emitting phosphor for Blue Light -Converted White Light Emitting Diode (WLEDs),” *Ceram. Int.*, Vol. 44, No. 12, pp. 14518–14522, 2018.
- [13]. Q. Shi *et al.*, “Single-phased emission-tunable Mg-doped ZnO phosphors for white LEDs,” *J. Alloys Compd.*, Vol. 553, pp. 172–176, 2013.
- [14]. Y. Liu *et al.*, “Effect of Al doping on the visible photoluminescence of ZnO nanofibers,” *J. Alloys Compd.*, Vol. 506, No. 2, pp. 772–776, 2010.
- [15]. D. Wang *et al.*, “Oxygen-Vacancies-Mediated Energy Transfer in Red-Light-Emitting Eu-Doped ZnO Nanowire Arrays,” *Semiconductors*, pp. 22729–22735, 2011.
- [16]. O. Kalu, J. A. Duarte Moller, and A. Reyes Rojas, “Structural and optical properties of cadmium magnesium zinc oxide (CdMgZnO) nanoparticles synthesized by sol-gel method,” *Phys. Lett. Sect. A Gen. At. Solid State Phys.*, Vol. 383, No. 10, pp. 1037–1046, 2019.
- [17]. N. Srinatha, P. Raghu, H. M. Mahesh, and B. Angadi, “Spin-coated Al-doped ZnO thin films for optical applications: Structural, micro-structural, optical and luminescence studies,” *J. Alloys Compd.*, Vol. 722, pp. 888–895, 2017.
- [18]. K. M. Sandeep, S. Bhat, and S. M. Dharmaprakash, “Structural, optical, and LED characteristics of ZnO and Al doped ZnO thin films,” *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 104, pp. 36–44, 2017.
- [19]. T. Voss and S. R. Waldvogel, “Hybrid LEDs based on ZnO nanowire structures,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, Vol. 69, No. August, pp. 52–56, 2017.
- [20]. N. Bao *et al.*, “Construction of order mesoporous (Eu-La)/ZnO composite material and its luminescent characters,” *J. Lumin.*, Vol. 177, pp. 409–415, 2016.
- [21]. S. A. Dayeh, E. T. Yu, and D. Wang, “Surface diffusion and substrate-nanowire adatom exchange in inas nanowire growth,” *Nano Lett.*, Vol. 9, No. 5, pp. 1967–1972, 2009.
- [22]. M. ZHANG, X. hai LI, Z. xing WANG, Q. yang HU, and H. jun GUO, “Synthesis of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> phosphors by surface diffusion and their photoluminescence properties,” *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, Vol. 20, No. 1, pp. 115–118, 2010.
- [23]. Y. Wang, X. Zhang, and C. Hou, “Facile synthesis of Al-doping 1D ZnO nanoneedles by co-precipitation method for efficient removal of methylene blue,” *Nano-Structures and Nano-Objects*, Vol. 16, pp. 250–257, 2018.
- [24]. J. S. Tawale, A. Kumar, G. Swati, D. Haranath, S. J. Dhoble, and A. K. Srivastava, “Microstructural evolution and photoluminescence performance of nickel and chromium doped ZnO nanostructures,” *Mater. Chem. Phys.*, Vol. 205, pp. 9–15, 2018.
- [25]. J. Hua *et al.*, “Controlling electron transfer from photoexcited quantum dots to Al doped ZnO nanoparticles with varied dopant concentration,” *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 692, pp. 178–183, 2018.
- [26]. Z. Lu, J. Zhou, A. Wang, N. Wang, and X.



- Yang, "Synthesis of aluminium-doped ZnO nanocrystals with controllable morphology and enhanced electrical conductivity," *J. Mater. Chem.*, Vol. 21, No. 12, pp. 4161–4167, 2011.
- [27]. E. L. Foletto *et al.*, "Synthesis of ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles by different routes and the effect of its pore size on the photocatalytic process," *Microporous Mesoporous Mater.*, Vol. 163, pp. 29–33, 2012.
- [28]. Y. Fangli, H. Peng, Y. Chunlei, H. Shulan, and L. Jinlin, "Preparation and properties of zinc oxide nanoparticles coated with zinc aluminate," *J. Mater. Chem.*, Vol. 13, No. 3, pp. 634–637, 2003.
- [29]. P. Jood *et al.*, "Al-doped zinc oxide nanocomposites with enhanced thermoelectric properties," *Nano Lett.*, Vol. 11, No. 10, pp. 4337–4342, 2011.
- [30]. Y. J. Choi *et al.*, "Improved performance of organic light-emitting diodes fabricated on Al-doped ZnO anodes incorporating a homogeneous Al-doped ZnO buffer layer grown by atomic layer deposition," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 5, No. 9, pp. 3650–3655, 2013.
- [31]. L. Kong, X. Yin, F. Ye, Q. Li, L. Zhang, and L. Cheng, "Electromagnetic wave absorption properties of ZnO-based materials modified with ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanograins," *J. Phys. Chem. C*, Vol. 117, No. 5, pp. 2135–2146, 2013.
- [32]. P. S. Kolhe, A. B. Shinde, S. G. Kulkarni, N. Maiti, P. M. Koinkar, and K. M. Sonawane, "Gas sensing performance of Al doped ZnO thin film for H<sub>2</sub>S detection," *J. Alloys Compd.*, Vol. 748, pp. 6–11, 2018.
- [33]. M. Isik and N. M. Gasanly, "Thermoluminescence properties of Al doped ZnO nanoparticles," *Ceram. Int.*, Vol. 44, No. 12, pp. 13929–13933, 2018.
- [34]. J. Li, X. Zhu, Q. Xie, and D. Yang, "Surface nanosheets evolution and enhanced photoluminescence properties of Al-doped ZnO films induced by excessive doping concentration," *Ceram. Int.*, Vol. 45, No. 3, pp. 3871–3877, 2019.
- [35]. J. Wang, R. Chen, L. Xiang, and S. Komarneni, "Synthesis, properties and applications of ZnO nanomaterials with oxygen vacancies: A review," *Ceram. Int.*, Vol. 44, No. 7, pp. 7357–7377, 2018.
- [36]. C. Belkhaoui, N. Mzabi, H. Smaoui, and P. Daniel, "Enhancing the structural, optical and electrical properties of ZnO nanopowders through (Al<sup>3+</sup>+Mn<sup>2+</sup>) doping," *Results Phys.*, Vol. 12, pp. 1686–1696, 2019.
- [37]. X. Zhang *et al.*, "Effect of aspect ratio and surface defects on the photocatalytic activity of ZnO nanorods," *Sci. Rep.*, Vol. 4, pp. 4–11, 2014.
- [38]. A. Chelouche, T. Touam, D. Djouadi, and A. Aksas, "Synthesis and characterizations of new morphological ZnO and Ce-doped ZnO powders by sol-gel process," *Optik (Stuttg.)*, Vol. 125, No. 19, pp. 5626–5629, 2014.

