



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN) (11)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ



1-0051513

(51)^{2020.01} H01L 21/00; C23C 28/00; C30B 25/04; (13) B
H01L 29/20; H01L 21/02; H01L 21/20;
B81C 1/00; C30B 29/60

(21) 1-2021-06317

(22) 08/10/2021

(45) 25/09/2025 450

(43) 27/12/2021 405A

(73) Sở Khoa học và Công nghệ Thành phố Hồ Chí Minh (VN)

244 Điện Biên Phủ, phường Võ Thị Sáu, quận 3, thành phố Hồ Chí Minh

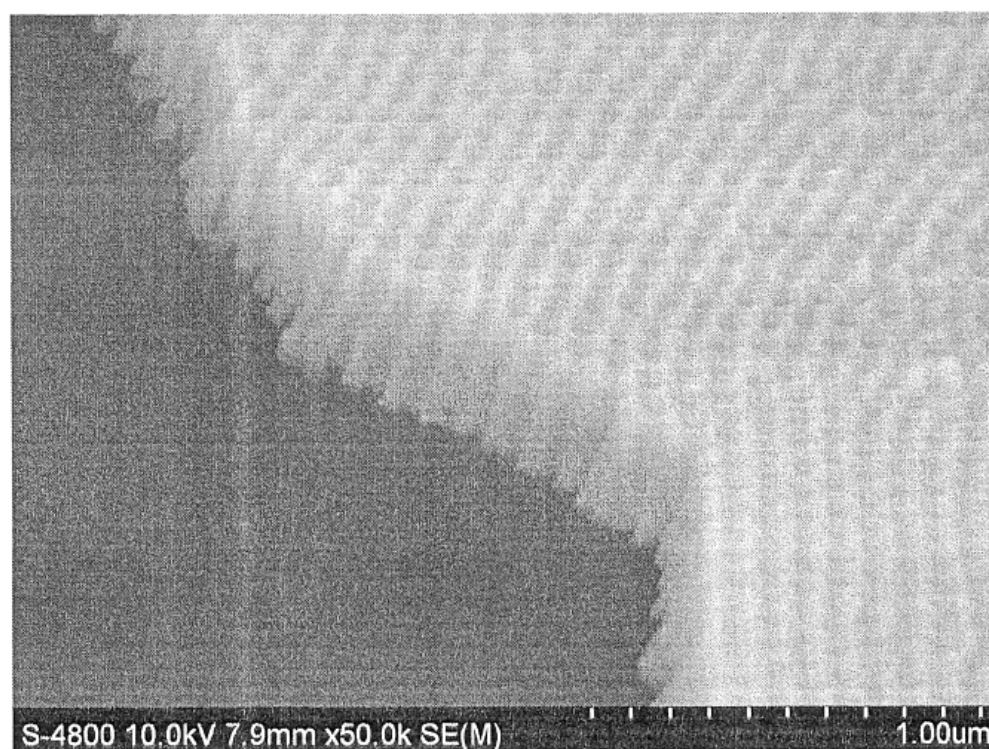
(72) Nguyễn Hoàng Duy (VN); Nguyễn Phạm Trung Hiếu (VN).

(54) QUY TRÌNH SẢN XUẤT VẬT LIỆU BÁN DẪN NANO PHÁT QUANG

(21) 1-2021-06317

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất vật liệu nano phát quang, trong đó bằng cách anốt hóa bề mặt tấm nhôm trong điều kiện điện phân để thu màng oxit nhôm có chiều dày từ 200 đến 400nm, màng này được tạo mạng lỗ hình lục giác đều trong dung dịch axit phosphoric 0,5% trước khi phủ lên nền silic. Các thanh vật liệu bán dẫn nano phát quang được tổng hợp trong mạng lỗ của màng oxit nhôm này bằng thiết bị hệ nuôi chùm phân tử để tạo ra các thanh nano bao gồm lớp bán dẫn GaN pha tạp Si (n -GaN:Si) sát đế silic và tiếp đó là từ 4 đến 15 lớp lượng tử InGaN xen kẽ (Al)GaN, trên cùng phủ lớp bán dẫn GaN pha tạp Mg (p -GaN:Mg). Quy trình sản xuất theo sáng chế cho phép tạo ra vật liệu thanh bán dẫn nano phát quang có hình lục giác đều và được phân bố đều trong màng nhôm oxit, quy trình cho phép điều chỉnh được kích thước và mật độ của các thanh nano trong màng nhôm oxit để tạo ra vật liệu có mật độ phát quang hiệu quả ứng dụng để chế tạo đèn điốt phát quang.

HÌNH 1



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế thuộc lĩnh vực công nghệ hóa học và vật liệu nano, cụ thể sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất vật liệu bán dẫn nano phát quang. Trong đó, vật liệu bán dẫn phát quang được tổng hợp trên đế silic trong màng nhôm oxit có các lỗ lục giác đều để tăng cường hiệu suất phát quang, ứng dụng chế tạo đèn điốt phát quang.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Đèn điốt phát quang (light emitting diode: LED) hiện nay sử dụng vật liệu bán dẫn III-nitrit có cấu trúc màng mỏng (planar/thin-film). Vật liệu III-nitrit bao gồm ít nhất một nguyên tố nhóm IIIA như nhôm (Al), gali (Ga) và indi (In) trong bảng hệ thống tuần hoàn kết hợp với nguyên tố nitơ. Ánh sáng phát ra từ đèn III-nitrit LED có thể thay đổi từ cực tím (ultraviolet, UV) đến hồng ngoại (infrared, IR) khi điều chỉnh hàm lượng các nguyên tố Al, Ga và In trong vật liệu dị thể (Al)InGaN. Tuy nhiên các cấu trúc dị thể III-nitrit dạng màng mỏng thường thể hiện mật độ lệch mạng cao khiến ảnh hưởng nghiêm trọng đến hiệu suất và độ tin cậy của đèn LED.

Vật liệu bán dẫn dạng thanh hoặc dạng sợi kích thước nano đã được đề xuất để cải thiện hiệu suất lượng tử của đèn LED. Trong các thiết bị LED này, vật liệu bán dẫn dạng thanh/sợi kích cỡ nano đã được chế tạo trên đế silic hay kim loại bằng phương pháp từ trên xuống (top-down) hoặc phương pháp từ dưới lên (bottom-up) sử dụng các kỹ thuật phát triển vật liệu bán dẫn như ngưng đọng hơi hóa học cơ-kim (metal-organic chemical vapour position: MOCVD) hoặc kỹ thuật chùm phân tử (molecular beam epitaxy: MBE). Phương pháp trên xuống (top-down) có nhiều hạn chế như xuất hiện nhiều khuyết tật tinh thể, hiệu suất quang thấp và chi phí cao. Khó khăn chủ yếu của phương pháp dưới lên (bottom-up) là khó có thể điều chỉnh kích thước dạng thanh/sợi kích thước nano một cách đồng

đều. Kỹ thuật quang khắc (lithography) cũng đã được sử dụng để tạo ra các dây thanh nano bán dẫn đồng đều trên đế silic nhưng chi phí sản xuất cao.

Màng nhôm oxit (anodic aluminum oxide: AAO) đã được đề xuất làm khuôn mẫu cho các quá trình tổng hợp vật liệu nano do chúng có hình dạng và kích thước đồng đều. Màng AAO có cấu trúc tổ ong với các dây lỗ hình lục giác sắp xếp đều được chế tạo bằng phương pháp anốt hóa hai lần. Bằng cách kiểm soát các thông số trong quá trình chế tạo, màng AAO sẽ có kích thước đường kính lỗ, mật độ lỗ và bề dày màng khác nhau. Ưu điểm của việc sử dụng màng AAO trong chế tạo vật liệu nano là chi phí thấp và khả năng điều chỉnh kích thước, hình dạng vật liệu một cách đồng đều. Cho đến nay, nghiên cứu chế tạo vật liệu bán dẫn thanh hoặc sợi nano sử dụng màng AAO làm khuôn mẫu vẫn chưa được thực hiện.

Do đó, vẫn có nhu cầu phát triển vật liệu bán dẫn nano phát quang nhằm khắc phục được nhược điểm của vật liệu, trong đó cần điều chỉnh được kích thước đồng đều của vật liệu phát quang, khắc phục được khuyết tật tinh thể cũng như không chế được mật độ lệch mạng để cải thiện hiệu suất lượng tử của vật liệu phát quang ứng dụng trong đèn LED.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế nhằm giải quyết các vấn đề nêu trên, bằng cách tạo ra lớp màng nhôm oxit bằng kỹ thuật anốt hóa bề mặt lớp nhôm để thu lớp màng nhôm oxit với các lỗ mạng đồng đều. Đồng thời các thanh vật liệu bán dẫn được phát triển trong lỗ mạng của lớp màng nhôm oxit, vật liệu phát quang thu được theo sáng chế loại bỏ hoàn toàn được hiện tượng kích thước không đồng đều, khuyết tật tinh thể đồng thời không chế được mật độ lệch mạng để cải thiện hiệu suất lượng tử của vật liệu phát quang ứng dụng trong đèn LED. Theo đó, sáng chế đề xuất quy trình sản xuất vật liệu bán dẫn nano phát quang, trong đó quy trình này bao gồm các bước:

a) tổng hợp màng nhôm oxit bằng cách đánh bóng bề mặt tấm nhôm và anốt hóa bề mặt tấm nhôm lần thứ nhất bằng cách điện phân trong dung dịch axit sulfuric 0,3M với thế điện áp 25V hoặc dung dịch axit oxalic 0,3M với thế điện

áp 40V, thời gian từ 6 đến 8 giờ, sau khi loại bỏ lớp nhôm oxit hình thành bằng hỗn hợp dung dịch CrO_3 0,2M trong H_3PO_4 0,6M, tiến hành anốt hóa bề mặt tấm nhôm lần thứ hai trong dung dịch axit sulfuric 0,3M với thế điện áp 25V hoặc dung dịch axit oxalic 0,3M với thế điện áp 40V trong khoảng thời gian từ 2 đến 6 phút thu được lớp nhôm oxit trên bề mặt tấm nhôm với chiều dày từ 200 đến 400 nm, lớp màng nhôm oxit này được phủ lớp polyme bảo vệ và tách ra khỏi lớp đế nhôm bằng hỗn hợp dung dịch CuCl_2 0,3M trong HCl 6,0M hoặc dung dịch HgCl_2 bão hòa rồi ngâm lớp màng nhôm có lớp polyme bảo vệ trong dung dịch axit phosphoric 0,5% với thời gian từ 35 đến 100 phút để mở rộng các lỗ xốp thu được lớp màng oxit nhôm có mạng lỗ hình lục giác đều với đường kính từ 45 đến 95nm với mật độ lỗ từ $1,0 \times 10^{10}$ đến $3,0 \times 10^{10}$ lỗ/ cm^2 ;

b) tạo đế silic phủ màng nhôm oxit bằng cách xử lý bề mặt lớp đế silic lần lượt bằng dung môi isopropanol, axeton, nước khử ion và dung dịch axit flohydric 10% để loại bỏ lớp oxit bề mặt, sau đó phủ màng oxit nhôm thu được ở trên rồi rửa bằng axeton để loại bỏ lớp polyme bảo vệ, thu được lớp đế silic phủ màng nhôm oxit; và

c) thu vật liệu bán dẫn nano phát quang bằng cách chuyển đế silic có phủ màng nhôm oxit vào thiết bị hệ nuôi chùm phân tử (molecular beam epitaxy: MBE) có các buồng chứa cấp Al, Ga, In, Mg, Si và tổng hợp thành nano bán dẫn trong lỗ mạng của màng nhôm oxit trong điều kiện cấp khí nitơ plasma với tốc độ dòng 1,0-3,0 sccm, công suất plasma từ 350-450W, thanh nano bán dẫn trong lỗ mạng của màng nhôm oxit được tổng hợp lần lượt với lớp bán dẫn GaN pha tạp Si ($n\text{-GaN:Si}$) chiều dày từ 100-300nm trên đế silic ở nhiệt độ trong khoảng từ 700-900°C, tiếp đó tổng hợp lần lượt các lớp lượng tử InGaN từ 2-10nm xen kẽ (Al)GaN từ 2-10nm ở nhiệt độ khoảng từ 500-650°C với lớp cuối là InGaN, trên cùng tổng hợp lớp bán dẫn GaN pha tạp Mg ($p\text{-GaN:Mg}$) ở nhiệt độ từ 700-800°C thu được vật liệu bán dẫn nano phát quang.

Theo một phương án ưu tiên cụ thể, trong đó số lượng lớp lượng tử InGaN xen kẽ với (Al)GaN là từ 5 đến 15 lớp và thanh nano bán dẫn có dạng lục giác

đều phân bố đều trong lỗ mạng của lớp màng oxit nhôm với đường kính từ 45 đến 95nm với mật độ từ $1,0 \times 10^{10}$ đến $3,0 \times 10^{10}$ thanh/cm².

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1 là ảnh SEM chụp màng nhôm oxit bằng kính hiển vi điện tử quét.

Hình 2 là sơ đồ nguyên lý phát triển các thanh nano bán dẫn InGaN/(Al)GaN trên đế trong các lỗ của lớp màng nhôm oxit.

Hình 3 là ảnh chụp bề mặt đế silic đã được phát triển vật liệu bán dẫn thanh nano sử dụng màng nhôm oxit bằng kính hiển vi điện tử quét SEM.

Hình 4 là giản đồ phát quang (photoluminescence: PL) của thanh nano gồm vật liệu InGaN/(Al)GaN được phát triển trên đế silic thông qua màng oxit nhôm, vật liệu này phát ánh sáng xanh dương khi được kích thích bởi nguồn sáng laze bước sóng 410 nm.

Hình 5 là giản đồ phát quang PL của thanh nano gồm vật liệu InGaN/(Al)GaN được phát triển ngẫu nhiên trên đế silic không sử dụng màng AAO, vật liệu này phát ánh sáng xanh dương khi được kích thích bởi nguồn sáng laze 410 nm.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sau đây, sáng chế được mô tả chi tiết có với các phương án và ví dụ thực hiện cụ thể có viện dẫn đến các hình vẽ minh họa. Tuy nhiên, các phương án và ví dụ thực hiện này chỉ nhằm làm rõ bản chất của sáng chế chứ không nhằm giới hạn phạm vi bảo hộ sáng chế.

Quy trình sản xuất vật liệu bán dẫn nano phát quang, trong đó quy trình này bao gồm các bước: a) tổng hợp màng nhôm oxit; b) tạo đế silic phủ màng nhôm oxit; c) thu vật liệu bán dẫn nano phát quang. Bằng cách phát triển các thanh vật liệu bán dẫn trong lỗ mạng của lớp màng nhôm oxit, vật liệu phát quang thu được theo sáng chế loại bỏ hoàn toàn được hiện tượng kích thước không đồng đều, khuyết tật tinh thể đồng thời không chế được mật độ lệch mạng để cải thiện hiệu suất lượng tử của vật liệu phát quang ứng dụng trong đèn LED.

Trong bước tổng hợp màng nhôm oxit, vật liệu được sử dụng là tấm nhôm. Tiến hành đánh bóng bề mặt tấm nhôm và anốt hóa bề mặt tấm nhôm hai lần. Lần thứ nhất tiến hành anốt hóa bằng cách điện phân trong dung dịch axit sulfuric 0,3M với thế điện áp 25V hoặc dung dịch axit oxalic 0,3M với thế điện áp 40V, thời gian từ 6 đến 8 giờ. Sau khi loại bỏ lớp nhôm oxit hình thành để thu tấm nhôm với bề mặt đồng nhất. Lớp nhôm oxit được tách ra khỏi bề mặt tấm nhôm bằng hỗn hợp dung dịch CrO_3 0,2M trong H_3PO_4 0,6M. Tiếp đó, tiến hành anốt hóa bề mặt tấm nhôm lần thứ hai trong dung dịch axit sulfuric 0,3M với thế điện áp 25V hoặc dung dịch axit oxalic 0,3M với thế điện áp 40V trong khoảng thời gian từ 2 đến 6 phút thu được lớp nhôm oxit trên bề mặt tấm nhôm với chiều dày từ 200 đến 400 nm. Cần lưu ý, nếu lớp oxit nhôm thu được quá dày, khả năng tổng hợp vật liệu nano bán dẫn trong lớp màng này kém, ngược lại nếu lớp nhôm oxit quá mỏng, chiều cao của thanh vật liệu bán dẫn không đủ, khiến hiệu suất phát quang thấp. Do đó, thời gian anốt hóa cần được khống chế để đảm bảo thu được lớp nhôm oxit có chiều dày phù hợp. Để bảo vệ, lớp màng nhôm oxit này được phủ lớp polyme bảo vệ. Lớp phủ polyme bảo vệ này có thể tan trong dung môi hữu cơ dễ bay hơi, ví dụ như nitroxenlulo tan trong dung môi butyl axetat, etyl axetat hoặc axeton. Lớp màng nhôm oxit này được phủ lớp polyme bảo vệ và tách ra khỏi lớp đế nhôm bằng hỗn hợp dung dịch CuCl_2 0,3M trong HCl 6,0M hoặc dung dịch HgCl_2 bão hòa. Để phát triển mạng lỗ trong lớp nhôm oxit, chuyển màng nhôm oxit thu được này vào trong dung dịch axit phosphoric 0,5% với thời gian từ 35 đến 100 phút để phát triển và mở rộng các lỗ xốp tạo nên mạng lỗ hình lục giác phân bố đều trên màng nhôm oxit. Bằng cách này có thể tạo ra được các lỗ hình lục giác đều trên lớp nhôm oxit. Việc điều chỉnh kích thước của lớp nhôm oxit này có thể thực hiện được thông qua kiểm soát nghiêm ngặt thu được lớp màng oxit nhôm có mạng lỗ hình lục giác đều với đường kính từ 45 đến 95nm với mật độ lỗ từ $1,0 \times 10^{10}$ đến $3,0 \times 10^{10}$ lỗ/cm². Kích thước và mật độ thanh nano được phát triển trên để phụ thuộc vào chiều dày, kích thước lỗ và mật độ lỗ của lớp màng oxit nhôm thu được này.

Trong bước tạo đế silic phủ màng nhôm oxit, đế silic sau khi được tạo hình với bề mặt nhẵn được tiến hành xử lý bề mặt lớp đế silic này lần lượt bằng dung môi isopropanol, axeton, nước khử ion và dung dịch axit flohydric 10% để loại bỏ lớp oxit bề mặt. Tiếp đó phủ màng oxit nhôm đã được đục lỗ thu được ở trên rồi rửa bằng axeton để loại bỏ lớp polyme bảo vệ. Sau khi để khô, thu được lớp đế silic phủ màng nhôm oxit để phát triển vật liệu bán dẫn nano phát quang.

Trong bước thu vật liệu bán dẫn nano phát quang, tiến hành chuyển đế silic có phủ màng nhôm oxit vào thiết bị hệ nuôi chùm phân tử (molecular beam epitaxy: MBE). Trong thiết bị này có các buồng chứa cấp Al, Ga, In, Mg, Si để tổng hợp phức hợp mong muốn dựa trên hệ nuôi chùm phân tử. Thiết bị MBE với các buồng chứa In, Ga, Al, Mg, và Si, được điều chỉnh bằng cách thay đổi cường độ dòng, thế áp và nhiệt độ. Khí nitơ được cung cấp thông qua máy tạo nitơ plasma. Các nguyên tố Al, Ga, In, Mg, Si và phân tử khí nitơ thông qua các dây lỗ trên màng nhôm oxit tiếp xúc với đế và dựa vào hình dáng của lỗ để phát triển lên thành thanh nano. Tiến hành tổng hợp thanh nano bán dẫn trong lỗ mạng của màng nhôm oxit trong điều kiện cấp khí nitơ plasma với tốc độ dòng 1,0-3,0 sccm, công suất plasma từ 350-450W. Các thanh nano bán dẫn được phát triển trong các lỗ của màng nhôm oxit được tổng hợp lần lượt bằng thiết bị hệ chùm phân tử. Lần lượt tổng hợp với lớp bán dẫn GaN pha tạp Si (n -GaN:Si) chiều dày từ 100-300nm trên đế silic ở nhiệt độ trong khoảng từ 700-900°C. Tiếp đó, điều chỉnh dòng cấp để tổng hợp lần lượt các lớp lượng tử InGaN với chiều dày từ 2 đến 10nm xen kẽ với lớp (Al)GaN chiều dày từ 2 đến 10nm ở nhiệt độ khoảng từ 500-650°C. Số lượng lớp lượng tử InGaN xen kẽ với (Al)GaN là từ 5 đến 15 lớp. Lớp cuối là lớp InGaN sao cho lớp (Al)GaN được nằm giữa các lớp InGaN. Trên cùng tổng hợp lớp bán dẫn GaN pha tạp Mg (p -GaN:Mg) ở nhiệt độ từ 700-800°C thu được vật liệu bán dẫn nano phát quang.

Hình 2 trình bày sơ đồ phát triển các thanh nano bán dẫn InGaN/AlGaIn trên đế silic thông qua lớp màng mỏng AAO với (I) đế silic, (II) lớp màng nhôm oxit, (III) thanh nano bán dẫn trong đó (1) lớp bán dẫn loại n (GaN pha tạp Si: n -GaN:Si), (2) các lớp phát quang InGaN và (3) các lớp rào lượng tử AlGaIn trong

vùng phát quang đa lớp lượng tử, (4) lớp bán dẫn loại p (GaN pha tạp Mg: GaN:Mg). Đầu tiên lớp n -GaN được phát triển tại nhiệt độ trong khoảng 700-900 °C, tiếp đến là vùng phát quang có cấu trúc đa lớp lượng tử gồm các lớp phát quang InGaN và các lớp rào lượng tử (Al)GaN xen kẽ nhau với lớp bắt đầu và kết thúc là InGaN được phát triển tại nhiệt độ ~500-650 °C, sau cùng là lớp p -GaN được phát triển tại nhiệt độ ~700–800 °C.

Theo mật độ và kích thước lỗ trên màng nhôm oxit mà thu được các thanh nano bán dẫn có dạng lục giác đều phân bố đều trong lỗ mạng của lớp màng oxit nhôm với đường kính từ 45 đến 95nm với mật độ từ $1,0 \times 10^{10}$ đến $3,0 \times 10^{10}$ thanh/cm².

Vật liệu bán dẫn nano phát quang thu được có các thanh nano bán dẫn phân bố đều trong mạng lỗ của màng nhôm oxit cho hiệu suất phát quang gấp đôi hiệu suất phát quang của vật liệu nano bán dẫn được tổng hợp mà không có lớp nhôm oxit.

Hình 3 trình bày ảnh chụp SEM của vật liệu bán dẫn thanh nano được phát triển trên đế silic thông qua màng AAO.

Hình 4 trình bày giản đồ phát quang PL của vật liệu InGaN/AlGaN thanh nano được phát triển trên đế silic thông qua màng AAO, phát ánh sáng xanh dương với đỉnh phát quang tại bước sóng 476 nm, với cường độ phát quang cao hơn gấp đôi so vật liệu InGaN/AlGaN thanh nano được phát triển ngẫu nhiên trên đế silic không dùng màng AAO (Hình 5).

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1: Tổng hợp màng nhôm oxit có lỗ mạng hình lục giác đều

Tấm nhôm được đánh bóng bề mặt rồi chuyển vào thiết bị điện phân. Tiến hành điện phân để anốt hóa bề mặt tấm nhôm lần thứ nhất trong dung dịch axit oxalic 0,3M, thế điện áp 40V, thời gian 8 giờ. Sau khi loại bỏ lớp nhôm oxit bằng hỗn hợp dung dịch CrO₃ 0,2M trong H₃PO₄ 0,6M. Tiếp đó, tiến hành anốt hóa bề mặt tấm nhôm lần thứ hai trong dung dịch axit oxalic 0,3M với thế điện áp 40V

trong thời gian 6 phút thu được lớp nhôm oxit trên bề mặt tấm nhôm với chiều dày khoảng 300nm.

Bề mặt tấm nhôm oxit được quét phủ một lớp polyme nitroxenlulo, tiếp đó tách ra khỏi lớp đế nhôm bằng hỗn hợp dung dịch CuCl_2 0,3M trong HCl 6,0M thu được màng nhôm oxit mỏng. Tiếp đó mở rộng lỗ xốp bằng cách ngâm lớp màng nhôm oxit trong dung dịch axit phosphoric 0,5% với thời gian 60 phút để mở rộng các lỗ mạng thu được lớp màng oxit nhôm có mạng lỗ hình lục giác đều với đường kính từ khoảng 60nm với mật độ lỗ khoảng $1,0 \times 10^{10}$ lỗ/ cm^2 . Ảnh chụp của lớp màng nhôm oxit trên kính điện tử quét được thể hiện trên Hình 1 cho thấy lớp màng nhôm với kích thước lỗ mạng hình lục giác được bố trí đồng đều.

Ví dụ 2. Sản xuất vật liệu bán dẫn nano phát quang trên nền silic phủ màng nhôm oxit

Để sản xuất vật liệu bán dẫn nano phát quang trên nền silic phủ màng nhôm oxit. Đế silic được rửa lần lượt bằng dung môi isopropanol, axeton, nước khử ion và dung dịch axit flohydric 10% để loại bỏ lớp oxit bề mặt. Tiếp đó phủ lớp màng oxit nhôm thu được ở Ví dụ 1 rồi rửa bằng axeton để loại bỏ lớp polyme bảo vệ. Sau khi để khô, thu được lớp đế silic được phủ màng nhôm oxit.

Tiếp đó, chuyển đế silic có phủ màng nhôm oxit và thiết bị hệ nuôi chùm phân tử (molecular beam epitaxy: MBE) có các buồng chứa cấp Al, Ga, In, Mg, Si. Tiến hành tổng hợp thanh nano bán dẫn trong lỗ mạng của màng nhôm oxit trong điều kiện cấp khí nitơ plasma với tốc độ dòng 2,0 sccm, công suất plasma từ 400W. Thanh nano bán dẫn được tổng hợp trong lỗ mạng của màng nhôm oxit lần lượt như trên Hình 2. Đầu tiên, tổng hợp lớp bán dẫn GaN pha tạp Si (*n*-GaN:Si) chiều dày từ 100-300nm trên đế silic ở nhiệt độ trong khoảng từ 700-900°C. Tiếp đó, tổng hợp lần lượt và luân phiên các lớp lượng tử InGaN chiều dày khoảng 10nm xen kẽ (Al)GaN khoảng 5nm ở nhiệt độ khoảng từ 500-650°C với 10 lớp xen kẽ. Lớp cuối là InGaN chiều dày 10nm. Cuối cùng tổng hợp lớp bán dẫn *p*-GaN ở nhiệt độ từ 700-800°C thu được vật liệu bán dẫn nano phát quang. Kết quả thu được vật liệu bán dẫn bao gồm các thanh nano phát quang có

dạng lục giác đều phân bố đều trong lỗ mạng của lớp màng oxit nhôm với đường kính khoảng 60nm, mật độ khoảng $1,0 \times 10^{10}$ thanh/cm² đúng bằng kích thước và mật độ lỗ của lỗ mạng trên màng oxit nhôm.

Kết quả chụp ảnh SEM của vật liệu bán dẫn thu được ở trên được trình bày trong Hình 3. Theo đó cho thấy vật liệu thu được có các thanh nano phát quang được phát triển đồng đều, không có khuyết tật tinh thể.

Để đánh giá hiệu quả phát quang của vật liệu thu được ở trên, tiến hành thử nghiệm hiệu suất phát quang của vật liệu được tổng hợp ở trên với vật liệu nano bán dẫn trên mặt đế silic, nhưng không có lớp màng nhôm oxit. Hình 4 trình bày giản đồ phát quang PL của vật liệu InGaN/AlGaN thanh nano được phát triển trên đế silic có màng oxit nhôm. Kết quả cho thấy, vật liệu thu được theo sáng chế phát ánh sáng xanh dương với đỉnh phát quang tại bước sóng 476 nm, với cường độ phát quang cao hơn gấp đôi so vật liệu InGaN/AlGaN thanh nano được phát triển ngẫu nhiên trên đế silic không dùng màng AAO (Hình 5). Kết quả cũng cho thấy vật liệu thu được có khả năng khống chế được mật độ lệch mạng để cải thiện hiệu suất lượng tử của vật liệu phát quang. Vật liệu nano bán dẫn theo sáng chế có khả năng ứng dụng tốt làm vật liệu phát quang trong đèn LED.

Hiệu quả đạt được của sáng chế

Quy trình sản xuất vật liệu bán dẫn nano phát quang theo sáng chế cho phép phát triển được vật liệu với khả năng điều chỉnh được kích thước đồng đều của vật liệu phát quang, khắc phục được khuyết tật tinh thể cũng như khống chế được mật độ lệch mạng để cải thiện hiệu suất lượng tử của vật liệu phát quang ứng dụng trong đèn LED. Hiệu suất phát quang cho thấy cao gấp đôi so với vật liệu không được tổng hợp trên lớp mạng lỗ nhôm oxit.

Vật liệu bán dẫn thu được theo sáng chế có các thanh nano bán dẫn được phát triển trên đế với mật độ, hình dạng và kích thước thanh nano được điều chỉnh đồng đều và dễ dàng thông qua màng nhôm oxit với chi phí thấp. Vật liệu bán dẫn thanh nano được chế tạo theo sáng chế cho thấy cường độ phát quang cao hơn vật liệu bán dẫn thanh nano cùng loại được chế tạo không sử dụng màng nhôm oxit.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình sản xuất vật liệu bán dẫn nano phát quang, trong đó quy trình này bao gồm các bước:

a) tổng hợp màng nhôm oxit bằng cách đánh bóng bề mặt tấm nhôm và anốt hóa bề mặt tấm nhôm lần thứ nhất bằng cách điện phân trong dung dịch axit sulfuric 0,3M với thế điện áp 25V hoặc dung dịch axit oxalic 0,3M với thế điện áp 40V, thời gian từ 6 đến 8 giờ, sau khi loại bỏ lớp nhôm oxit hình thành bằng hỗn hợp dung dịch CrO_3 0,2M trong H_3PO_4 0,6M, tiến hành anốt hóa bề mặt tấm nhôm lần thứ hai trong dung dịch axit sulfuric 0,3M với thế điện áp 25V hoặc dung dịch axit oxalic 0,3M với thế điện áp 40V trong khoảng thời gian từ 2 đến 6 phút thu được lớp nhôm oxit trên bề mặt tấm nhôm với chiều dày từ 200 đến 400 nm, lớp màng nhôm oxit này được phủ lớp polyme bảo vệ và tách ra khỏi lớp đế nhôm bằng hỗn hợp dung dịch CuCl_2 0,3M trong HCl 6,0M hoặc dung dịch HgCl_2 bão hòa rồi ngâm lớp màng nhôm có lớp polyme bảo vệ trong dung dịch axit phosphoric 0,5% với thời gian từ 35 đến 100 phút để mở rộng các lỗ xốp thu được lớp màng oxit nhôm có mạng lỗ hình lục giác đều với đường kính từ 45 đến 95nm với mật độ lỗ từ $1,0 \times 10^{10}$ đến $3,0 \times 10^{10}$ lỗ/ cm^2 ;

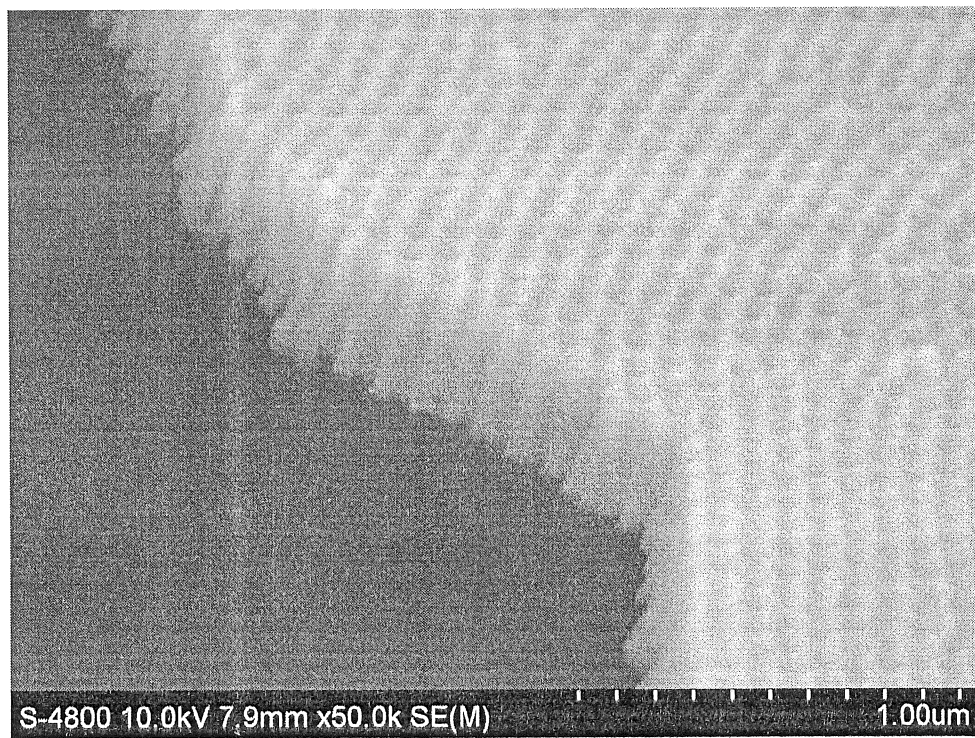
b) tạo đế silic phủ màng nhôm oxit bằng cách xử lý bề mặt lớp đế silic lần lượt bằng dung môi isopropanol, axeton, nước khử ion và dung dịch axit flohydric 10% để loại bỏ lớp oxit bề mặt, sau đó phủ màng oxit nhôm thu được ở trên rồi rửa bằng axeton để loại bỏ lớp polyme bảo vệ, thu được lớp đế silic phủ màng nhôm oxit; và

c) thu vật liệu bán dẫn nano phát quang bằng cách chuyển đế silic có phủ màng nhôm oxit vào thiết bị hệ nuôi chùm phân tử (molecular beam epitaxy: MBE) có các buồng chứa cấp Al, Ga, In, Mg, Si và tổng hợp thành nano bán dẫn trong lỗ mạng của màng nhôm oxit trong điều kiện cấp khí nitơ plasma với tốc độ dòng 1,0-3,0 sccm, công suất plasma từ 350-450W, thanh nano bán dẫn trong lỗ mạng của màng nhôm oxit được tổng hợp lần lượt với lớp bán dẫn GaN pha tạp Si ($n\text{-GaN:Si}$) chiều dày từ 100-300nm trên đế silic ở nhiệt độ trong khoảng từ

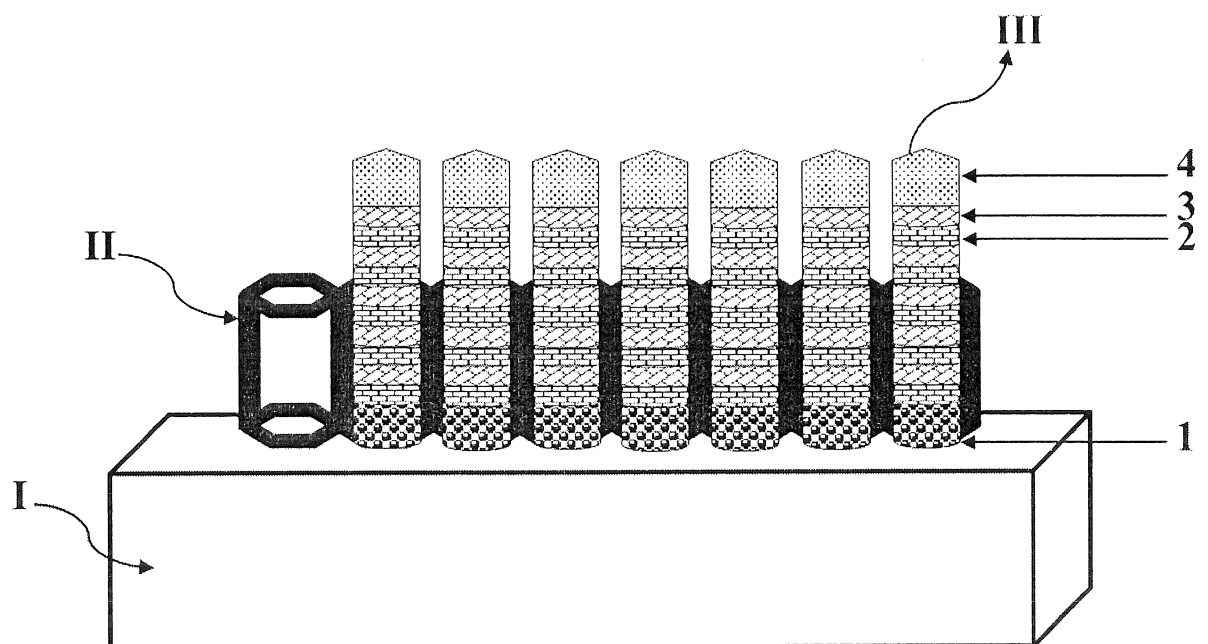
700-900°C, tiếp đó tổng hợp lần lượt các lớp lượng tử InGaN từ 2-10nm xen kẽ (Al)GaN từ 2-10nm ở nhiệt độ khoảng từ 500-650°C với lớp cuối là InGaN, trên cùng tổng hợp lớp bán dẫn GaN pha tạp Mg (p -GaN:Mg) ở nhiệt độ từ 700-800°C thu được vật liệu bán dẫn nano phát quang.

2. Quy trình sản xuất vật liệu bán dẫn nano phát quang theo điểm 1, trong đó số lượng lớp lượng tử InGaN xen kẽ với (Al)GaN là từ 5 đến 15 lớp và thanh nano bán dẫn có dạng lục giác đều phân bố đều trong lỗ mạng của lớp màng oxit nhôm với đường kính từ 45 đến 95nm với mật độ từ $1,0 \times 10^{10}$ đến $3,0 \times 10^{10}$ thanh/cm².

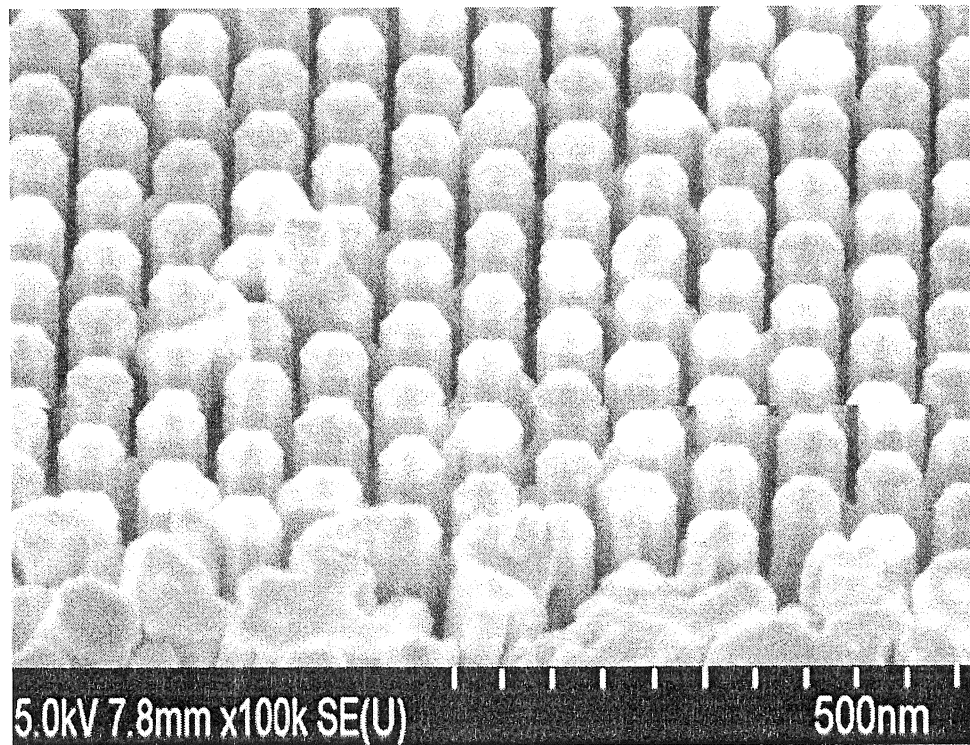
HÌNH 1



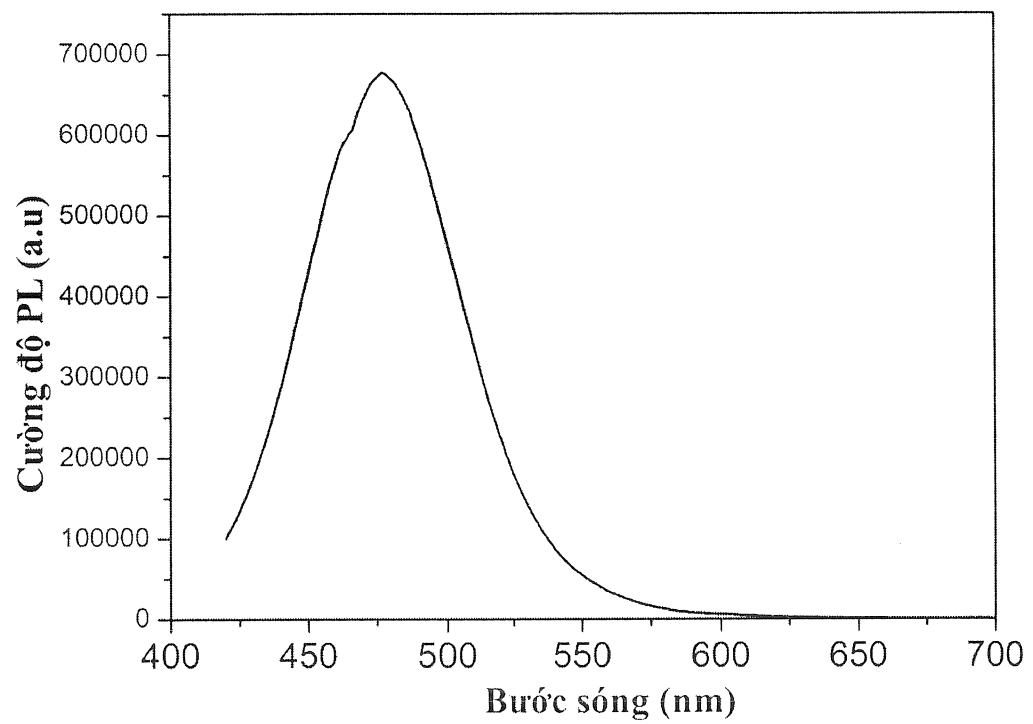
HÌNH 2



HÌNH 3



HÌNH 4



HÌNH 5

