

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC



ĐOÀN THÙY HƯƠNG

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA SỰ PHA TẠP
Mn LÊN CẤU TRÚC, TÍNH CHẤT QUANG VÀ TỪ
CỦA CÁC HẠT NANO BÁN DẪN
TỪ PHA LOÃNG CdS

LUẬN VĂN THẠC SĨ VẬT LÝ

THÁI NGUYÊN - 2020

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC



ĐOÀN THÙY HƯƠNG

**NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA SỰ PHA TẠP
Mn LÊN CẤU TRÚC, TÍNH CHẤT QUANG VÀ TỪ
CỦA CÁC HẠT NANO BÁN DẪN
TỪ PHA LOÃNG CdS**

Chuyên ngành: Quang học

Mã số: 8 44 01 10

LUẬN VĂN THẠC SĨ VẬT LÝ

Người hướng dẫn khoa học: **1. TS. Nguyễn Xuân Ca**
2. TS. Vương Thị Kim Oanh

THÁI NGUYÊN - 2020

LỜI CẢM ƠN

Đầu tiên, cho phép em được gửi lời cảm ơn chân thành và sâu sắc đến TS. Vương Thị Kim Oanh và TS. Nguyễn Xuân Ca là người đã trực tiếp giảng dạy, định hướng khoa học, hướng dẫn và tạo điều kiện thuận lợi nhất để em có hoàn thành đề tài nghiên cứu này.

Em xin được cảm ơn sự tạo điều kiện, giúp đỡ về thiết bị, phòng thí nghiệm của Khoa Vật lý và Công nghệ trường Đại học Khoa học giúp em trong suốt quá trình nghiên cứu và thực hiện luận văn.

Em xin được gửi lời cảm ơn đến các Thầy Cô giáo của Khoa Vật lý và Công nghệ trường Đại học Khoa học đã trang bị cho em những tri thức khoa học cần thiết và tạo điều kiện học tập tốt nhất cho em trong suốt thời gian qua.

Xin chân thành cảm ơn lãnh đạo và các bạn đồng nghiệp tại trường THPT Hoàng Văn Thụ, nơi tôi đang công tác đã tạo điều kiện, hỗ trợ, giúp cho tôi về thời gian và công việc tại Nhà trường, để tôi có thời gian thực hiện đề tài này.

Cuối cùng xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc và tình yêu thương tới gia đình bạn bè, luôn là nguồn động viên quan trọng nhất về mặt tinh thần cũng như vật chất giúp tôi có điều kiện học tập tốt nhất để tham gia nghiên cứu khoa học như ngày hôm nay.

Xin trân trọng cảm ơn!

Quảng Ninh, ngày 05 tháng 12 năm 2020

Học viên

Đoàn Thùy Hương

MỤC LỤC

LỜI CẢM ƠN	i
MỤC LỤC.....	ii
DANH MỤC CÁC KÍ HIỆU VÀ CÁC CHỮ VIẾT TẮT	iv
DANH MỤC BẢNG.....	v
DANH MỤC HÌNH ẢNH	vi
MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN VỀ CÁC NANO TINH THỂ BÁN DẪN KHÔNG PHA TẠP VÀ PHA TẠP KIM LOẠI CHUYỂN TIẾP	3
1. Giới thiệu về các nano tinh thể bán dẫn	3
2. Các phương pháp chế tạo hạt nano CdS	6
2.1. Phương pháp sol –gel.....	6
2.2. Phương pháp thủy nhiệt	6
2.3. Phương Pháp đồng kết tủa	7
3. Các phương pháp chế tạo và tính chất của hệ hạt nano CdS pha tạp Mn.....	8
4. Các ứng dụng của vật liệu bán dẫn CdS và vật liệu nano bán dẫn từ pha loãng.....	17
4.1. Các ứng dụng của vật liệu bán dẫn CdS	17
4.2. Các ứng dụng của vật liệu nano bán dẫn từ pha loãng	18
CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM	19
2.1. Chế tạo nano tinh thể CdS và CdS:Mn	19
2.1.1. Hóa chất dùng trong thí nghiệm bao gồm:	19
2.1.2. Hệ chế tạo mẫu.....	19
2.1.3. Quy trình chế tạo các nano tinh thể CdS và CdS:Mn	20
2.1.4. Làm sạch mẫu	20
2.2. Các phương pháp khảo sát đặc trưng của vật liệu	21
2.2.1. Hiển vi điện tử truyền qua.....	21
2.2.2. Nhiễu xạ tia X.....	21

2.2.3. Hấp thụ quang học	23
2.2.4. Quang huỳnh quang	24
2.2.5. Thời gian sống huỳnh quang	25
2.2.6. Kỹ thuật phân tích thành phần vật chất EDX (hay EDS) bằng phổ tán sắc năng lượng tia X	27
CHƯƠNG 3: CHẾ TẠO VÀ TÍNH CHẤT QUANG CỦA CÁC NANO	
TINH THỂ CdS VÀ CdS:Mn	30
3.1. Chế tạo các nano tinh thể lõi CdS	30
3.1.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ chế tạo đến sự phát triển của các nano tinh thể CdS	30
3.1.2. Ảnh hưởng của thời gian chế tạo đến sự phát triển của các NC CdS ..	33
3.2. Tính chất quang của các NC CdS:Mn với nồng độ Mn thay đổi.....	34
3.2.1. Hình dạng, thành phần và cấu trúc tinh thể	34
3.2.2. Tính chất quang.....	37
3.2.3. Thời gian sống huỳnh quang	40
3.3. Tính chất từ	43
KẾT LUẬN	45
TÀI LIỆU THAM KHẢO	46

DANH MỤC CÁC KÍ HIỆU VÀ CÁC CHỮ VIẾT TẮT

Abs	Hấp thụ
E_g	Năng lượng vùng cấm
NC	Nano tinh thể
nm	Nano met
OA	Acid Oleic
ODE	Octadecene
PL	Huỳnh quang
SA	Acid Stearic
TEM	Hiển vi điện tử truyền qua
XRD	Nhiễu xạ tia X
θ	Góc theta
EDX	Phổ tán sắc năng lượng tia X
FWHM	Độ rộng bán phổ
FM	Sắt từ yếu

DANH MỤC BẢNG

<i>Bảng 1.1.</i> Các thông số sử dụng để tổng hợp mẫu CdS:Mn (A,B,C và D). ...	12
<i>Bảng 1.2.</i> Kích thước hạt, năng lượng vùng cấm và tính chất từ của hạt nano từ CdS:Mn.....	16
<i>Bảng 3.1.</i> Phần trăm mol (%), và phần trăm khối lượng (%) của các NC CdS và CdS:Mn.	36
<i>Bảng 3.2.</i> Các hằng số thu được bằng việc làm khớp đường cong suy giảm huỳnh quang của các NC.	42

DANH MỤC HÌNH ẢNH

- Hình 1.1.* Mật độ trạng thái với các hệ: tinh thể bán dẫn khối (a) giếng lượng tử (b), dây lượng tử (c) và chấm lượng tử (d) [10]. 3
- Hình 1.2.* Sơ đồ minh họa các vùng năng lượng từ các quỹ đạo nguyên tử. Khi số nguyên tử tăng lên, khoảng cách giữa các mức năng lượng giảm đi [13]..... 4
- Hình 1.3.* Các chuyển dời quang học giữa các mức năng lượng lượng tử hóa của điện tử và lỗ trống trong NC bán dẫn [14]. 5
- Hình 1.4.* Phổ EDX của của S1-CdS:Mn2% và S2-CdS:Mn10% [16]. 9
- Hình 1.5.* Phổ nhiễu xạ tia X của S1-CdS:Mn2% và S2-CdS:Mn10% [16]..... 9
- Hình 1.6.* Đường (M –H) được đo tại nhiệt độ phòng cho mẫu CdS:Mn. S1) 2wt %Mn và S2) 10wt %Mn [16]..... 10
- Hình 1.7.* Đường M (H) đo tại nhiệt độ 20oK cho mẫu CdS:Mn S1) 2wt %Mn và S2) 10wt %Mn [16]..... 11
- Hình 1.8.* Phổ XRD của CdS:Mn với các nồng độ pha tạp khác nhau (0.3 %, 3 % và 5 % tương ứng). PH \approx 2 và TG = 0.2 M [20]..... 13
- Hình 1.9.* Phổ EDX của hạt nano CdS:Mn [20]..... 14
- Hình 1.10.* Ảnh SEM của CdS:Mn (a): TG=0.1M (kích thước cụm nano ước tính 57 nm) và (b) TG=0.3M (kích thước cụm nano ước tính 62 nm). Cho pH=2, Mn pha tạp = 3% và nồng độ của tiền chất là 0.1M. Thang đo là 500 nm [20]..... 14
- Hình 1.11.* (a) Phổ hấp thụ UV-VIS và (b) sự phụ thuộc của nồng độ pha tạp Mn đến kích thước quang của mẫu CdS:Mn, pH=6, TG=0.2m, CdS=0.1m tại nhiệt độ phòng [20]..... 15
- Hình 1.12.* Đường cong từ trễ của mẫu A và B tại nhiệt độ phòng [20]. 15
- Hình 2.1.* Hệ chế tạo NC CdS và CdS:Mn gồm đường dẫn khí vào, đường dẫn khí ra, bình ba cô, bếp từ, nhiệt kế, hệ ủ nhiệt. 19

<i>Hình 2.2.</i> (a) Sơ đồ nguyên lý của kính hiển vi điện tử truyền qua, (b) Kính hiển vi điện tử truyền qua JEM 1010 đặt tại Viện Vệ sinh Dịch tễ Trung ương.....	21
<i>Hình 2.3.</i> Minh họa về mặt hình học của định luật nhiễu xạ Bragg.	22
<i>Hình 2.4.</i> Sơ đồ nguyên lý của hệ đo hấp thụ UV-Vis hai chùm tia.	23
<i>Hình 2.5.</i> Sơ đồ nguyên lý của hệ đo huỳnh quang.	24
<i>Hình 2.6.</i> Cấu hình chi tiết của máy phổ kế huỳnh quang FLS1000.....	25
<i>Hình 2.7.</i> Sơ đồ phân tích thành phần của mẫu chất rắn dựa trên kỹ thuật phân tích EDX hay EDS.	28
<i>Hình 2.8.</i> Nguyên lý của phép phân tích EDX hay EDS.	29
<i>Hình 3.1.</i> (a) Phổ hấp thụ và (b) Phổ PL của các NC CdS được chế tạo ở các nhiệt độ khác nhau trong thời gian 15 phút.....	31
<i>Hình 3.2.</i> Sự phụ thuộc đường kính hạt và PL FWHM vào nhiệt độ phản ứng.	32
<i>Hình 3.3.</i> Phổ hấp thụ và PL của các NC CdS theo thời gian phản ứng 33	33
<i>Hình 3.4.</i> Sự phụ thuộc đường kính hạt và PL FWHM vào thời gian phản ứng	34
<i>Hình 3.5:</i> Ảnh TEM của các NC (a) CdS, (b)CdS:Mn 5% và (c)CdS:Mn 10%.35	35
<i>Hình 3.6:</i> Phổ EDX của các NC CdS (a), CdS:Mn1% (b), CdS:Mn5% (c) và CdS:Mn10% (d).	36
<i>Hình 3.7:</i> Giản đồ nhiễu xạ tia X của các NC CdS và CdS:Mn 37	37
<i>Hình 3.8:</i> Phổ hấp thụ của các NC CdS và CdS:Mn1-10%..... 38	38
<i>Hình 3.9:</i> Phổ huỳnh quang của các NC CdS và CdS:Mn1-10%..... 39	39
<i>Hình 3.10:</i> Sơ đồ vùng năng lượng và các quá trình phát xạ của nền và tạp . 39	39
<i>Hình 3.11:</i> Sự phụ thuộc của cường độ phát xạ nền và tạp vào nồng độ tạp Mn..... 40	40
<i>Hình. 3.12:</i> Đường cong suy giảm huỳnh quang của các NC CdS và CdS:Mn. 42	42
<i>Hình 3.13:</i> Đường cong từ trễ của các NC CdS:Mn (0-10%). 44	44

MỞ ĐẦU

Trong thập niên vừa qua, công nghệ nano đã có những ảnh hưởng rất lớn đối với các lĩnh vực khoa học kỹ thuật hay ứng dụng trong các lĩnh vực sản xuất và công nghệ như điện tử, sinh học, y tế... [1-4]. Hiện nay ứng dụng của công nghệ nano có mặt ở rất nhiều dụng cụ sinh hoạt, tiêu dùng hàng ngày và trong các thiết bị phục vụ cuộc sống xã hội hiện đại. Thực tế đã chứng minh tính hiệu quả vượt trội của công nghệ nano cho các ứng dụng phục vụ cuộc sống.

Thời kỳ đầu, các vật liệu quang thường là vật liệu dạng khối, do đó các hiệu ứng và tính chất quang chỉ đạt được ở những giới hạn nhất định. Khi chế tạo các vật liệu có kích thước nhỏ (cỡ nm) thì các hiệu ứng lượng tử xuất hiện và kèm theo đó là những tính chất quang khác biệt của vật liệu được hình thành. Trong các tinh thể với kích thước nanomet nổi bật lên là các nano tinh thể (NC) bán dẫn. Các NC bán dẫn thể hiện nhiều tính chất quang học thú vị như hiệu suất lượng tử cao, phổ phát xạ hẹp và bền quang..., đây chính là những vấn đề rất đáng quan tâm trong quá trình nghiên cứu, ứng dụng của các vật liệu mới. Các tính chất quang của vật liệu nano bán dẫn phụ thuộc rất nhiều vào thành phần hóa học, kích thước, hình dạng và đặc biệt là sự pha tạp chất.

Hiện nay các NC bán dẫn pha tạp kim loại chuyển tiếp như CdSe:Mn [1,2], CdS:Mn [3], CdS:Ni [4], CdSe:Cu [5], ZnSe:Cu [6], CdS:Cu [7] đang được quan tâm nghiên cứu rộng rãi. Khi tiến hành đưa một số tạp chất kim loại có tính chất quang điển hình vào NC bán dẫn sẽ làm thay đổi tính chất quang của NC bán dẫn theo nhiều hướng khác nhau. Các kim loại chuyển tiếp (KLCT) pha tạp vào NC bán dẫn làm thay đổi tính chất quang của bán dẫn và thay đổi cả tính chất quang vốn có của KLCT, hình thành nên các tính chất quang mới của vật liệu pha tạp. Hơn nữa việc pha tạp các ion kim loại có từ tính sẽ làm cho các NC bán dẫn có đồng thời cả tính chất điện tử và quang.