

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

---

**NGUYỄN THỊ THẢO**

**CHẾ TẠO, NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT QUANG CỦA CÁC NANO  
TINH THỂ LOẠI I- LOẠI II LỖI/VỎ/VỎ CdTe/CdSe/CdS**

**Chuyên ngành: Quang học**

**Mã số: 8440110**

**LUẬN VĂN THẠC SĨ VẬT LÝ**

**Người hướng dẫn khoa học: TS Nguyễn Xuân Ca**

**THÁI NGUYÊN - 2019**

## LỜI CẢM ƠN

Đầu tiên, cho phép em được gửi lời cảm ơn chân thành và sâu sắc tới thầy hướng dẫn: TS. Nguyễn Xuân Ca là người đã trực tiếp hướng dẫn khoa học, chỉ bảo tận tình và tạo điều kiện tốt nhất giúp em trong suốt quá trình nghiên cứu và thực hiện luận văn.

Em xin được gửi lời cảm ơn đến các thầy cô trong BGH và các thầy cô phòng Đào tạo, đặc biệt là các Thầy cô khoa Vật lý- Trường Đại học Khoa học - Đại học Thái Nguyên đã dạy dỗ và trang bị cho em những tri thức khoa học và tạo điều kiện học tập thuận lợi cho em trong suốt thời học tập .

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

Xin trân trọng cảm ơn!

*Thái Nguyên, ngày 16 tháng 05 năm 2019*

**Học viên**

***Nguyễn Thị Thảo***

## MỤC LỤC

LỜI CẢM ƠN .....	i
MỤC LỤC.....	ii
DANH MỤC CÁC BẢNG.....	iv
DANH MỤC CÁC HÌNH.....	v
DANH MỤC CÁC KÍ HIỆU VÀ CÁC CHỮ VIẾT TẮT .....	viii
<b>MỞ ĐẦU</b> .....	<b>1</b>
1. Mục tiêu nghiên cứu.....	2
2. Phương pháp nghiên cứu.....	2
3. Nội dung nghiên cứu .....	2
<b>CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN VỀ CÔNG NGHỆ CHẾ TẠO VÀ TÍNH CHẤT QUANG CỦA CÁC NANO TINH THỂ BÁN DẪN LỖI/VỎ VÀ LỖI/VỎ/VỎ LOẠI-II</b> .....	<b>3</b>
1.1. Cấu trúc vùng năng lượng của bán dẫn.....	3
1.2. Các dịch chuyển quang trong nano tinh thể bán dẫn. ....	4
1.3. Công nghệ chế tạo của nano tinh thể bán dẫn.....	5
1.4. Chế tạo các nano tinh thể lõi/vỏ loại II .....	9
1.4.1. Lựa chọn vật liệu.....	9
1.4.2. Ảnh hưởng của kích thước lõi và độ dày lớp vỏ đến chế độ phân bố hạt tải .....	11
1.4.3. Chế tạo các nano tinh thể lõi/vỏ loại II .....	12
1.5. Hiệu suất lượng tử của các nano tinh thể lõi/vỏ loại II.....	15
1.6. Chế tạo các nano tinh thể lõi/vỏ/vỏ.....	18
<b>CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM</b> .....	<b>21</b>
2.1. Chế tạo các NC CdTe và CdTe/CdSe cấu trúc lõi/vỏ bằng phương pháp hóa ướt.....	21
2.1.1. Hóa chất dùng trong thí nghiệm bao gồm:.....	21

2.1.2. Tiến hành thí nghiệm: .....	21
2.2. Các phép đo thực nghiệm.....	23
2.2.1. Nhiễu xạ tia X (X-ray diffraction - XRD) .....	23
2.2.2. Kính hiển vi điện tử truyền qua ( TEM) .....	24
2.2.3. Phổ hấp thụ quang học .....	24
2.2.4. Phổ huỳnh quang.....	25
2.2.5. Phổ tán xạ micro - Raman.....	26
2.2.6. Phép đo thời gian sống huỳnh quang (huỳnh quang phân giải thời gian)..	28
<b>CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....</b>	<b>31</b>
3.1. Chế tạo các nano tinh thể lõi CdTe, lõi/vỏ loại-I CdTe/CdSe và lõi/vỏ/vỏ loại-I/loại-II CdTe/CdSe/CdS.....	31
3.1.1. Chế tạo các nano tinh thể lõi CdTe.....	31
3.1.2. Chế tạo các NC lõi/vỏ loại II CdTe/CdSe và lõi/vỏ/vỏ loại II/loại I CdTe/CdSe/CdS .....	33
3.2. Tính chất quang của các NC lõi/vỏ loại II CdTe/CdSe .....	38
3.2.1. Tính chất hấp thụ và quang huỳnh quang .....	38
3.2.2. Thời gian sống huỳnh quang.....	41
3.3. Năng lượng chuyển điện tích cảm ứng trong các NC CdTe/CdSe dạng cầu .....	43
3.4. Ảnh hưởng của chiều dày lớp vỏ CdS đến hiệu suất lượng tử của các nano tinh thể lõi/vỏ/vỏ loại II/loại I CdTe/CdSe/CdS .....	45
<b>KẾT LUẬN .....</b>	<b>49</b>
<b>TÀI LIỆU THAM KHẢO .....</b>	<b>50</b>

## DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 3.1. Vị trí đỉnh huỳnh quang, độ rộng bán phổ và hiệu suất lượng tử của các NC CdTe, CdTe/CdSe1-5ML .....	40
Bảng 3.2. Các hằng số thu được bằng việc làm khớp đường cong suy giảm huỳnh quang của các NC lõi CdTe và lõi/vỏ CdTe/CdSe1-5ML .....	42
Bảng 3.3. Vị trí đỉnh huỳnh quang, độ rộng bán phổ và hiệu suất lượng tử của các NC CdTe/CdSe2ML và CdTe/CdSe2ML/CdS1-5ML.....	47

## DANH MỤC CÁC HÌNH

Hình 1.1. Cấu trúc vùng của các chất bán dẫn có cấu trúc zinc-blende và wurtzite.....	3
Hình 1.2. Các chuyển dời quang học giữa các mức năng lượng lượng tử hóa của điện tử và lỗ trống trong NC bán dẫn .....	4
Hình 1.3 (A) là ảnh mô tả giai đoạn tạo mầm và phát triển cho sự chế tạo các NC phân bố kích thước hẹp trong khuôn khổ của mô hình LaMer. (B) trình bày bộ dụng cụ tổng hợp đơn giản được sử dụng trong việc chế tạo mẫu NC phân bố kích thước hẹp.....	6
Hình 1.4. Sự thay đổi của độ quá bão hòa như một hàm của thời gian .....	6
Hình 1.5. Sự phụ thuộc của $\Delta G$ vào kích thước của hạt .....	8
Hình 1.6. Sự phụ thuộc của tốc độ phát triển hạt theo tỉ số $r/r^*$ .....	9
Hình 1.7. Năng lượng vùng cấm và các vị trí đáy vùng dẫn và đỉnh vùng hóa trị của một số vật liệu khối $A_2B_6$ .....	10
Hình 1.8. Sơ đồ vùng năng lượng của các NC loại I CdSe/ZnS và loại II CdTe/CdSe .....	11
Hình 1.9. Chế độ phân bố hạt tải trong các NC CdS/ZnSe có kích thước lõi và độ dày lớp vỏ khác nhau. (a) Kích thước lõi được thể hiện thông qua bước sóng phát xạ $\lambda_0$ của lõi, và độ dày lớp vỏ được ký hiệu là H. (b) Đồ thị biểu diễn tích phân che phủ điện tử- lỗ trống được tính toán cho các NC CdS/ZnSe như là hàm của bước sóng phát xạ của lõi CdS và chiều dày vỏ ZnSe (H) . .....	12
Hình 1.10. a) Phổ huỳnh quang chuẩn hóa của các NC CdTe/CdSe khi thay đổi cả kích thước lõi và chiều dày vỏ. b) Đường cong suy giảm huỳnh quang của lõi CdTe (đường dưới) và cấu trúc CdTe/CdSe (đường trên) .....	13

Hình 1.11. a) Phổ huỳnh quang chuẩn hóa của các NC CdTe/CdSe khi thay đổi cả kích thước lõi và chiều dày vỏ. b) Đường cong suy giảm huỳnh quang của lõi CdTe và cấu trúc CdTe/CdSe .....	15
Hình 1.12. Cấu trúc vùng năng lượng và sai khác hằng số mạng giữa CdTe, CdSe và CdS. ....	19
Hình 2.1. Sơ đồ chế tạo NCs CdTe và CdTe/CdSe cấu trúc lõi/vỏ: .....	22
Hình 2.2. Sơ đồ chế tạo NCs CdTe/CdSe/CdS cấu trúc lõi/vỏ/vỏ:.....	22
Hình 2.3. Sơ đồ phép đo nhiễu xạ .....	23
Hình 2.4. Sơ đồ nguyên lý của kính hiển vi điện tử truyền qua. ....	24
Hình 2.5. Sơ đồ nguyên lý của một máy đo phổ hấp thụ UV - vis .....	25
Hình 2.6. Sơ đồ nguyên lý của một máy đo phổ huỳnh quang.....	26
Hình 2.7. Giảm độ tán xạ Raman .....	27
Hình 2.8. Sơ đồ nguyên lý của hệ đo phổ micro - Raman. ....	28
Hình 3.1. Phổ hấp thụ (a) và huỳnh quang (b) của các NC CdTe khi thời gian phản ứng thay đổi từ 1-120 phút. ....	31
Hình 3.2. (a)Phổ hấp thụ của các NC CdTe và(b)đường đạo hàm bậc hai của nó. ....	32
Hình 3.3. Vị trí đỉnh PL và PL FWHM của các NC CdTe theo thời gian phản ứng. ....	33
Hình 3.4. Phổ hấp thụ và huỳnh quang của các NC lõi CdTe, lõi/vỏ CdTe/CdSe <sub>2</sub> ML và lõi/vỏ/vỏ CdTe/CdSe <sub>2</sub> ML/CdS <sub>2</sub> ML.....	34
Hình 3.5. Ảnh TEM của các NC lõi CdTe, lõi/vỏ CdTe/CdSe <sub>2</sub> ML và lõi/vỏ/vỏ CdTe/CdSe <sub>2</sub> ML/CdS <sub>2</sub> ML.....	35
Hình 3.6. Phổ tán xạ RS của các NC lõi CdTe, lõi/vỏ CdTe/CdSe <sub>2</sub> ML và lõi/vỏ/vỏ CdTe/CdSe <sub>2</sub> ML/CdS <sub>2</sub> ML.....	36
Hình 3.7. Giảm độ nhiễu xạ tia X của các lõi CdTe, lõi/vỏ CdTe/CdSe <sub>2</sub> ML và lõi/vỏ/vỏ CdTe/CdSe <sub>2</sub> ML/CdS <sub>2</sub> ML.....	38

Hình 3.8. (a) Phổ Abs và PL của các NC lõi CdTe và lõi/vỏ loại-II CdTe/CdSe 1-5ML, (b) Độ rộng bán phổ tại một nửa cực đại của đỉnh PL và vị trí đỉnh PL theo chiều dày lớp vỏ CdSe. ....	39
Hình 3.9. Đường cong suy giảm huỳnh quang của các NC CdTe và CdTe/CdSe. Đường liền nét là kết quả làm khớp giữa số liệu thực nghiệm và phương trình 3.1. ....	42
Hình 3.10. (a) Phân tích phổ hấp thụ và huỳnh quang để nghiên cứu cơ chế chuyển điện tích trong các NC CdTe/CdSe 2ML, và (b) Cấu trúc vùng năng lượng của CdTe và CdSe.....	44
Hình 3.11. Sơ đồ biểu thị cấu trúc nano lõi/vỏ/vỏ CdTe/CdSe/CdS (trái) và cấu trúc vùng năng lượng của CdTe, CdSe, CdS (phải).....	46
Hình 3.12. Phổ PL của các NC lõi/vỏ CdSe/CdTe và lõi/vỏ/vỏ CdSe/CdTe/CdS 1-5ML với cùng độ hấp thụ.....	47



## 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
ML	Đơn lớp
PL	Huỳnh quang
PLQY	Hiệu suất lượng tử
PLE	Phổ kích thích huỳnh quang
FWHM	Độ rộng bán phổ
QD	Chấm lượng tử
ZB	Cấu trúc Zinblend
$N_2$	Khí nito
T	Nhiệt độ
TEM	Hiển vi điện tử truyền qua
XRD	Nhiễu xạ tia X
$\theta$	Góc theta
LO	Đỉnh phonon quang dọc

## MỞ ĐẦU

Các nano tinh thể (NC) bán dẫn thường được chia thành 2 loại là loại-I và loại-II tùy thuộc vào sự sắp xếp các vùng năng lượng của các chất bán dẫn tạo nên các NC. Trong các NC loại II, sự sắp xếp các vùng dẫn và vùng hóa trị của hai vật liệu bán dẫn sẽ tạo ra sự thay đổi cấu trúc vùng năng lượng kiểu so le tại bề mặt tiếp giáp, gây ra sự định xứ của một loại hạt tải bên trong lõi và một loại hạt tải khác trong lớp vỏ [1,2]. Sự tách không gian của điện tử và lỗ trống giữa lõi và vỏ làm thay đổi bước sóng phát xạ [3], thời gian sống phát xạ [2, 4] và khuếch đại quang [1, 3]. Sự tách các điện tích dương và điện tích âm giữa lõi và vỏ trong các NC loại-II là rất thuận lợi để ứng dụng chúng trong lĩnh vực quang điện. Mặt khác, vì năng lượng chuyển dời quang trong các NC loại-II nhỏ hơn độ rộng vùng cấm của các vật liệu bán dẫn thành phần nên có thể nhận được các bước sóng phát xạ trong vùng hồng ngoại ngay cả khi kết hợp các chất bán dẫn có vùng cấm rộng [5]. Ngoài ra, hiệu ứng phát laser đã mở ra khả năng ứng dụng rất triển vọng của các NC loại II. Trong trường hợp này, có thể nhận được sự khuếch đại quang trong chế độ exciton ngưỡng thấp nên tránh được các khó khăn liên quan với sự tái hợp Auger [6].

Với các ưu thế tiềm năng của mình, các cấu trúc nano được tổng hợp bằng phương pháp hóa học đang rất được quan tâm trong những năm gần đây [3, 4]. Một số cấu trúc nano loại II đã được thiết kế và chế tạo dựa trên các tổ hợp bán dẫn khác nhau như ZnSe/CdSe, CdTe/CdS, CdTe/CdSe, ZnTe/CdSe, CdS/ZnSe [1-12] ... Các nghiên cứu này đã mang lại nhiều hiểu biết mới cả về hóa học và vật lý của các cấu trúc nano loại II. Trong các cấu trúc NC loại II, hệ vật liệu CdTe và CdSe rất phù hợp để chế tạo các NC loại II do chúng có thể tách hoàn toàn được điện tử và lỗ trống giữa lõi và vỏ phù hợp với các ứng dụng thuộc lĩnh vực quang điện và laser [9, 10]. Hơn nữa các NC CdTe/CdSe cho phát xạ ở vùng ánh sáng khả kiến và có thể thay đổi bước sóng phát xạ