

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC

VŨ THÚY MAI

**CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT
QUANG CỦA CÁC NANO TINH THỂ HỢP KIM
TETRAPOD $\text{CdSe}_{1-x}\text{Te}_x$**

LUẬN VĂN THẠC SĨ VẬT LÝ

THÁI NGUYÊN, NĂM 2019

LỜI CẢM ƠN

Đầu tiên, cho phép em được gửi lời cảm ơn chân thành và sâu sắc tới **TS Phạm Minh Tân và 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.

Xin được cảm ơn sự tạo điều kiện về thiết bị, phòng thí nghiệm của Khoa Vật lý và Công nghệ trường Đại học Khoa học.

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 và tạo điều kiện học tập thuận lợi cho em trong suốt thời gian qua.

Tôi xin chân thành cảm ơn trường THPT Phủ Thông – Bắc Kạn nơi tôi đang công tác đã tạo điều kiện thuận lợi cho tôi về thời gian và công việc tại cơ quan, để tôi thực hiện đề tài này.

Cuối cùng xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc và tình yêu thương tới gia đình và bạn bè - 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!

Bắc Kạn, ngày 20 tháng 5 năm 2019

Học viên

Vũ Thúy Mai

MỤC LỤC

LỜI CẢM ƠN	i
MỤC LỤC	iii
DANH MỤC CÁC KÍ HIỆU VÀ CÁC CHỮ VIẾT TẮT	ivi
DANH MỤC BẢNG BIỂU	vi
DANH MỤC HÌNH ẢNH	vii
MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN VỀ CÔNG NGHỆ CHẾ TẠO VÀ TÍNH CHẤT QUANG CỦA CÁC NANO DỊ CHẤT A^2B^6 DẠNG TETRAPOD	1
1.1. Một số kết quả nghiên cứu về công nghệ chế tạo các nano tinh thể bán dẫn	3
1.1.1. Công nghệ chế tạo các nano tinh thể bán dẫn	3
1.1.2. Công nghệ chế tạo các nano tinh thể bán dẫn ba thành phần	3
1.1.3. Vai trò của ligand	6
1.1.4. Nhiệt độ phản ứng	10
1.1.5. Thời gian phản ứng	12
1.1.6. Tỷ lệ các chất tham gia phản ứng	14
1.2. Các tính chất quang của các nano tinh thể dạng tetrapod	14
1.2.1. Cấu trúc điện tử	16
1.2.2. Đặc trưng hấp thụ và phát xạ	17
1.2.3. Ảnh hưởng của công suất kích thích đến phổ quang huỳnh quang	18
CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM	20
2.1. Chế tạo các nano tinh thể $CdSe_{1-x}Te_x$ dạng tetrapod	20
2.1.1. Hóa chất dùng trong thí nghiệm bao gồm:	20
2.1.2. Hệ chế tạo mẫu	20
2.1.3. Quy trình tổng hợp nano tinh thể $CdSe_{1-x}Te_x$ dạng tetrapod	20
2.1.4. Làm sạch mẫu	21
2.2. Các phép đo thực nghiệm	21
2.2.1. Nhiễu xạ tia X (X-ray diffraction - XRD)	21
2.2.2. Kính hiển vi điện tử truyền qua	22

2.2.3. Phổ hấp thụ quang học	23
2.2.4. Phổ huỳnh quang.....	23
2.2.5. Phổ tán xạ micro – Raman	25
CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	27
3.1. Chế tạo các nano tinh thể $\text{CdSe}_{1-x}\text{Te}_x$ và Ảnh hưởng của thời gian chế tạo đến sự phát triển của các nano tinh thể $\text{CdSe}_{1-x}\text{Te}_x$ dạng tetrapod.....	27
3.2. Ảnh hưởng của tỉ lệ Se/Te đến tính chất quang của các NC $\text{CdSe}_{1-x}\text{Te}_x$	30
3.2.1. Ảnh TEM và phổ dao động của các NC $\text{CdSe}_{1-x}\text{Te}_x$ với tỉ lệ x thay đổi.....	30
3.2.2. Phổ hấp thụ và quang huỳnh quang của các NC $\text{CdSe}_{1-x}\text{Te}_x$ với tỉ lệ x thay đổi.....	30
3.2.3. Giảm nhiễu xạ tia X của các NC $\text{CdSe}_{1-x}\text{Te}_x$ với tỉ lệ x thay đổi....	35
KẾT LUẬN	38
CÁC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC ĐÃ XUẤT BẢN	39
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	40

DANH MỤC CÁC KÍ HIỆU VÀ CÁC CHỮ VIẾT TẮT

θ	Góc theta
T	Nhiệt độ
Cd	Cadmium
E_g	Năng lượng vùng cấm
Nm	Nano met
N_2	Khí Nitơ
PL	Huỳnh quang
Zn	Kẽm
Abs	Hấp thụ
CdO	Cadmium Oxide
CdS	Cadmi Sunfua
NC	Nano tinh thể
ODE	Octadecene
TEM	Kính hiển vi điện tử truyền qua
XRD	Nhiều xạ tia X
S^{2-}	Ion S^{2-}
CdSe	Cadmium Selenide
Cd^{2+}	Ion Cd^{2+}
Zn^{2+}	Ion Zn^{2+}
FWHM	Độ rộng bán phổ

DANH MỤC BẢNG BIỂU

Bảng 3.1: Vị trí đỉnh hấp thụ, đỉnh huỳnh quang, năng lượng vùng cấm và FWHM của các NC CdSe _{1-x} Te _x (0 ≤ x ≤ 1)	35
---	----

DANH MỤC HÌNH ẢNH

Hình 1.1. Sự thay đổi của độ quá bão hòa như một hàm của thời gian	3
Hình 1.2. Sự phụ thuộc của ΔG vào kích thước của hạt	5
Hình 1.3. Sự phụ thuộc của tốc độ phát triển hạt theo tỉ số r/r^*	5
Hình 1.4. Quá trình thay đổi cấu từ cấu trúc lõi/vỏ CdSe/ZnSe sang cấu trúc hợp kim ZnCdSe theo nhiệt độ phản ứng	7
Hình 1.5. Quá trình biến đổi cấu trúc của NC theo nhiệt độ phản ứng(a), sự thay đổi đỉnh phát xạ theo thời gian ủ nhiệt của ZnCdSe chế tạo tại nhiệt độ 270°C(b)	8
Hình 1.6. Sơ đồ cấu trúc năng lượng vùng cấm của CdSe, CdTe và CdTe _{1-x} Se _x	9
Hình 1.7. Giảm đồ XRD của NC CdSe được chế tạo khi sử dụng cadmium oleate và ODE-Se	10
Hình 1.8. Giảm đồ XRD của NC CdSe được chế tạo khi sử dụng TOP-Se . .	11
Hình 1.9. Giảm đồ nhiễu xạ tia X của các NC CdSe có cấu trúc ZB tại nhiệt độ phản ứng khác nhau.....	12
Hình 1.10: Giảm đồ nhiễu xạ tia X của các NC CdSe, CdTe và CdTeSe chế tạo ở các nhiệt độ 180°C, 220°C, 280°C.	12
Hình 1.11. Sự phát triển theo thời gian của phổ hấp thụ UV-vis (A) và phổ phát xạ PL (B) của các NC CdTeSe ở 220 °C với tỷ lệ 5Cd-0.5Te-0.5Se. Vị trí đỉnh phổ PL và PLQY phụ thuộc vào thời gian ủ nhiệt (C). Ảnh hưởng của thời gian tới thành phần Te và Se có trong NC CdTeSe (D).....	13
Hình 1.12: Phổ PL (a) và ảnh chụp dung dịch chứa các NC CdTeSe khi tỉ lệ x thay đổi từ 0-1(b).....	14
Hình 1.13. (a) phổ hấp thụ Abs, (b) phổ phát xạ PL của NC CdSSe với x thay đổi từ 0÷1.	15
Hình 1.14. Phổ XRD của các NC CdSSe khi tỉ S/Se thay đổi.	15
Hình 1.15. (a) Sự chuyển pha cấu trúc từ ZB sang WZ là yếu tố quyết định hình dạng TP của cấu trúc nano CdSe/CdS; (b) Ảnh TEM của TP CdSe/CdS được chế tạo khi sử dụng hỗn hợp ODP-PPA theo tỉ lệ khối lượng 93,5/6,5;	

và (c) Biểu đồ phụ thuộc hiệu suất tạo thành TP CdSe/CdS vào tỉ lệ khối lượng của ODPa-PPA.....	16
Hình 1.16. Các mức năng lượng cơ bản của điện tử và lỗ trống trong vật liệu khối CdSe có cấu trúc WZ và ZB.	17
Hình 1.17. Phổ hấp thụ và phổ PL của TP CdSe/CdS có đường kính lõi CdSe ~ 4 nm và chiều dài nhánh CdS là 24 nm.	17
Hình 1.18. (a,b) Sự phụ thuộc phổ PL của hai TP CdSe/CdS có cùng đường kính lõi CdSe ~ 4 nm và chiều dài các nhánh khác nhau (55 và 28 nm) vào công suất kích thích; (c) Biểu đồ vùng năng lượng và (d) phân bố các hàm sóng điện tử và lỗ trống.	18
Hình 2.1. Hệ chế tạo NC CdSe _{1-x} Te _x	21
Hình 2.2. Minh họa về mặt hình học của định luật nhiễu xạ Bragg.....	22
Hình 2.3. Sơ đồ nguyên lý của kính hiển vi điện tử truyền qua.....	23
Hình 2.4. Sơ đồ nguyên lý của một máy đo phổ hấp thụ UV – vis.....	24
Hình 2.5. Cấu hình chi tiết của máy phổ kế huỳnh quang Cary Eclipse.....	25
Hình 2.6. Sơ đồ khối một hệ đo micro Raman.....	26
Hình 3.1. Phổ hấp thụ (A) và PL (B) của các NC CdSe _{1-x} Te _x theo thời gian phản ứng.....	28
Hình 3.2. Vị trí đỉnh PL và PL FWHM của các NC CdSe _{1-x} Te _x theo thời gian phản ứng.....	29
Hình 3.3. Ảnh TEM của các NC CdSe _{1-x} Te _x khi thành phần x thay đổi.....	30
Hình 3.4. Ảnh chụp các NC CdSeTe chế tạo tại các nồng độ x khác nhau. ...	31
Hình 3.5. Phổ tán xạ Raman của các NC CdSe _{1-x} Te _x khi thành phần x thay đổi.....	32
Hình 3.6. Phổ hấp thụ của các NC CdSe _{1-x} Te _x khi thành phần x thay đổi.	33
Hình 3.7. Phổ quang huỳnh quang của các NC CdSe _{1-x} Te _x khi thành phần x thay đổi.....	34
Hình 3.8. Phổ nhiễu xạ tia X của các NC CdSe _{1-x} Te _x (0 ≤ x ≤ 1).....	35
Hình 3.9. Sự phụ thuộc của năng lượng vùng cấm của các NC CdSe _{1-x} Te _x theo tỉ lệ x.....	37

MỞ ĐẦU

Các nano tinh thể (NC) bán dẫn được quan tâm đặc biệt do các ưu điểm của chúng mà bán dẫn khối không có được. Các NC bán dẫn hai thành phần đã được tập trung nghiên cứu và phát triển từ thế kỷ trước, chúng cho các ứng dụng rất đa dạng, ví dụ như trong linh kiện chuyển đổi năng lượng mặt trời, các linh kiện quang điện tử, trong các linh kiện phát sáng, trong các ứng dụng y-sinh như đánh dấu và hiện ảnh sinh học... [1],[2]. Tuy nhiên, để thay đổi các tính chất vật lý và hoá học của các NC bán dẫn hai thành phần bằng cách thay đổi kích thước hạt có thể gây ra nhiều vấn đề trong quá trình ứng dụng, đặc biệt khi kích thước hạt nhỏ thì các tính chất của chúng thường không ổn định trong quá trình sử dụng [3]. Vậy làm thế nào để thay đổi tính chất của các NC mà không cần thay đổi kích thước của chúng? Một trong các giải pháp để đáp ứng yêu cầu đó là sử dụng các NC hợp kim, vì tính chất quang của chúng không những phụ thuộc vào kích thước hạt mà còn phụ thuộc vào thành phần hóa học của hợp kim, do đó có thể điều chỉnh tính chất quang của NC hợp kim thông qua điều chỉnh thành phần hóa học trong khi vẫn duy trì được kích thước của hạt [4],[5]. Trong những năm gần đây, các NC hợp kim 3 thành phần đang được quan tâm chế tạo và nghiên cứu nhiều như $Zn_{1-x}Cd_xSe$, $CdTe_xSe_{1-x}$, $ZnSe_xS_{1-x}$, CdS_xSe_{1-x} [1],[4]. Trong các NC hợp kim 3 thành phần thì các NC $CdSe_{1-x}Te_x$ được quan tâm nghiên cứu rộng rãi do chúng có khả năng phát quang trong toàn bộ vùng ánh sáng khả kiến khi thay tỉ lệ các nguyên tố Se và Te cũng như kích thước của các NC.

Tính chất quang của NC bán dẫn bị chi phối bởi kích thước, hình dạng, thành phần hóa học và cấu trúc tinh thể. Công nghệ chế tạo các nano tinh thể bán dẫn đang dần chuyển từ việc chế tạo các đối tượng đơn giản sang cấu trúc nano phức tạp hơn có kích thước hình dạng bao gồm nhiều vật liệu. NC dạng tetrapod (TP) trên cơ sở các hợp chất bán dẫn A_2B_6 là một trong các đối tượng vật liệu được kỳ vọng cho các mục đích ứng dụng khác nhau. TP bao gồm lõi dạng cầu có cấu trúc lập phương giả kim (ZB) và bốn nhánh có cấu trúc lục giác (WZ) sắp xếp đối xứng trong không gian. Tùy thuộc vào cấu trúc vùng năng lượng mà các hạt tải điện trong TP có thể bị giam giữ ba chiều (3D) trong

lõi hoặc 2 chiều (2D) trong các nhánh. Khác với TP đồng chất cấu trúc vùng năng lượng của TP dị chất không chỉ phụ thuộc vào kích thước của lõi và các nhánh mà còn phụ thuộc vào các vật liệu bán dẫn được sử dụng và phân bố của các nguyên tố hóa học.

Với những lý do trên cùng với điều kiện nghiên cứu thực tế, tôi quyết định lựa chọn đề tài: “**Chế tạo và nghiên cứu tính chất quang của các nano tinh thể hợp kim tetrapod $CdSe_{1-x}Te_x$** ”

Mục tiêu của luận văn:

- Chế tạo các nano tinh thể bán dẫn ba thành phần $CdSe_{1-x}Te_x$ dạng tetrapod;

- Nghiên cứu tính chất quang của các nano tinh thể bán dẫn ba thành phần $CdSe_{1-x}Te_x$ chế tạo được.

Nội dung nghiên cứu:

- Chế tạo các NC bán dẫn 3 thành phần $CdSe_{1-x}Te_x$ khi thay đổi thời gian chế tạo và tỷ lệ tiền chất Se/Te;

- Nghiên cứu ảnh hưởng của các điều kiện thực nghiệm đến tính chất quang của các NC $CdSe_{1-x}Te_x$ chế tạo được.

Bố cục của luận văn:

Luận văn gồm 38 trang (không kể phần Mở đầu, tài liệu tham khảo). Ngoài phần mở đầu và kết luận, luận văn được chia thành 3 chương:

Chương 1: Trình bày một cách tổng quan về công nghệ chế tạo và tính chất quang của các nano dị chất A^2B^6 dạng tetrapod.

Chương 2: Trình bày phương pháp chế tạo NC $CdSe_{1-x}Te_x$. Giới thiệu các phương pháp dùng để nghiên cứu kích thước, hình dạng, phân tích cấu trúc cũng như tính chất quang của các NC $CdSe_{1-x}Te_x$.

Chương 3: Trình bày các kết quả thực nghiệm về chế tạo theo thời gian phản ứng và tỷ lệ các tiền chất tham gia phản ứng của NC $CdSe_{1-x}Te_x$. Các thông số đặc trưng về cấu trúc của NC $CdSe_{1-x}Te_x$: Hình dạng và kích thước được nghiên cứu thông qua ảnh TEM. Pha kết tinh của NC $CdSe_{1-x}Te_x$ được nhận dạng nhờ kỹ thuật nhiễu xạ tia X. Thảo luận các kết quả khảo sát tính chất quang phổ của nano tinh thể $CdSe_{1-x}Te_x$ dạng tetrapod.