

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC

LÊ QUANG HUY

**CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT  
QUANG CÁC HẠT NANO BÁN DẪN  $A^{II}B^{VI}$   
TRÊN CƠ SỞ CÁC NGUYÊN TỐ Cd, Zn, S VÀ Se  
TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC**

**LUẬN VĂN THẠC SĨ VẬT LÝ**

**THÁI NGUYÊN - 2019**

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC

**LÊ QUANG HUY**

**CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT  
QUANG CÁC HẠT NANO BÁN DẪN  $A^{II}B^{VI}$   
TRÊN CƠ SỞ CÁC NGUYÊN TỐ Cd, Zn, S VÀ Se  
TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC**

**Chuyên ngành: Quang học**

**Mã số: 8 44 01 10**

**LUẬN VĂN THẠC SĨ VẬT LÝ**

**Cán bộ hướng dẫn khoa học: TS. LÊ TIẾN HÀ**

**THÁI NGUYÊN - 2019**

## LỜI CẢM ƠN

Luận văn này được hoàn thành là nhờ công lao rất lớn của thầy hướng dẫn tôi là **TS. Lê Tiến Hà** và cô giáo **PGS. TS. Chu Việt Hà**

Đầu tiên, cho phép tôi được gửi lời cảm ơn chân thành và sâu sắc tới **TS. Lê Tiến Hà** và **PGS. TS. Chu Việt Hà** là người đã trực tiếp hướng dẫn khoa học, chỉ bảo tận tình và tạo điều kiện tốt nhất giúp tôi trong suốt quá trình làm thực nghiệm về cả kiến thức và vật chất để tôi hoàn thành quá trình nghiên cứu và thực hiện luận văn.

Tôi xin được gửi lời cảm ơn đến ban giám hiệu và các thầy cô giáo trong Khoa Vật Lý và Công Nghệ – Trường Đại học Khoa học Thái Nguyên đã trang bị cho tôi những tri thức khoa học và tạo điều kiện học tập thuận lợi cho tôi trong suốt thời gian học tập và nghiên cứu.

Tôi xin cảm ơn các em Ngô Văn Hoàng, Nguyễn Ngọc Lê cùng làm thực nghiệm đã động viên giúp đỡ tôi rất nhiều trong quá trình làm đề tài.

Cuối cùng, tôi xin cảm ơn tới gia đình, họ hàng và người thân của tôi, những người đã luôn động viên tinh thần và giúp đỡ vật chất. Tôi không biết nói gì hơn ngoài lời cảm ơn sâu sắc, chân thành tới những người thân yêu nhất của tôi.

Xin trân trọng cảm ơn!

*Thái Nguyên, ngày 15 tháng 11 năm 2019*

**Học viên**

**Lê Quang Huy**

## LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan luận văn “*Chế tạo và nghiên cứu tính chất quang các hạt nano bán dẫn  $A^II B^VI$  trên cơ sở các nguyên tố Cd, Zn, S, và Se trong môi trường nước*” là công trình nghiên cứu của riêng tôi dưới sự hướng dẫn khoa học của TS Lê Tiến Hà. Các nội dung nghiên cứu, kết quả trong đề tài này là trung thực và chưa công bố dưới bất kỳ hình thức nào trước đây. Nếu phát hiện có bất kỳ sự gian lận nào tôi xin hoàn toàn chịu trách nhiệm về nội dung luận văn của mình.

*Thái Nguyên, ngày 15 tháng 11 năm 2019*

**Học viên**

**Lê Quang Huy**

## MỤC LỤC

MỞ ĐẦU .....	1
1. Lý do chọn đề tài .....	1
2. Mục tiêu nghiên cứu .....	2
3. Phạm vi nghiên cứu .....	3
4. Phương pháp nghiên cứu .....	3
5. Nội dung nghiên cứu .....	3
Chương 1: TỔNG QUAN VỀ CÁC HẠT NANO BÁN DẪN.....	4
1.1. Các mức năng lượng của hạt tải trong hạt nano bán dẫn hay chấm lượng tử .....	5
1.1.1. Sự giam giữ lượng tử .....	5
1.1.2. Các mức năng lượng của hạt tải trong các hạt nano bán dẫn .....	7
1.2. Các tính chất quang lý của các hạt nano bán dẫn .....	13
1.2.1. Phổ hấp thụ của các chấm lượng tử .....	13
1.2.2. Phổ huỳnh quang của các chấm lượng tử .....	14
1.2.3. Thời gian sống phát quang, hiệu suất lượng tử và độ bền quang của các chấm lượng tử .....	15
1.3. Một số phương pháp chế tạo các hạt nano bán dẫn.....	19
1.3.1. Phương pháp sol- gel .....	19
1.3.2. Nano tinh thể trong zeolite, màng thủy tinh, bán dẫn composite.....	19
1.3.3. Các nano tinh thể chế tạo trong dung dịch hữu cơ và polyme .....	20
1.3.4. Chế tạo các hạt nano bán dẫn phân tán trong môi trường nước .....	21
1.4. Các phương pháp nghiên cứu cấu trúc hình thái và tính chất của các hạt nano bán dẫn .....	23
Chương 2: THỰC NGHIỆM .....	26
2.1. Thực nghiệm chế tạo các mẫu hạt nano bán dẫn trong môi trường nước/citrate ...	26
2.1.1. Chế tạo các chấm lượng tử CdSe/CdS .....	27
2.1.2. Chế tạo các chấm lượng tử CdS/ZnS.....	29
2.2. Các phương pháp nghiên cứu cấu trúc và kích thước các hạt nano đã chế tạo .....	31
2.2.1. Hiển vi điện tử truyền qua (TEM).....	31
2.2.2. Phổ tán xạ Raman.....	35
2.3. Các phương pháp nghiên cứu tính chất quang .....	36

2.3.1. Phép đo phổ hấp thụ.....	36
2.3.2. Phép đo phổ huỳnh quang.....	38
2.3.3. Phép đo thời gian sống huỳnh quang.....	40
Chương 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	44
3.1. Kết quả chế tạo và tính chất của các hạt nano CdSe/CdS .....	44
3.1.1. Ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) và cấu trúc của các hạt nano CdSe/CdS .....	44
3.1.2. Phổ hấp thụ của các hạt nano bán dẫn CdSe/CdS và đánh giá kích thước của các hạt qua phổ hấp thụ .....	45
3.1.3. Phổ huỳnh quang của các hạt nano bán dẫn CdSe và CdSe/CdS.....	50
3.1.4. Thời gian sống phát quang của hạt tải trong các hạt nano bán dẫn CdSe/CdS .....	53
3.1.5. Đánh giá hình thái của các hạt nano thông qua phổ phân cực và bất đẳng hướng huỳnh quang .....	54
3.2. Kết quả chế tạo và tính chất của các hạt nano CdS/ZnS .....	55
3.2.1. Ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) và giản đồ nhiễu xạ tia X của các hạt nano CdS/ZnS.....	55
3.2.2. Tính chất quang của các hạt nano CdS/ZnS .....	56
KẾT LUẬN .....	60
TÀI LIỆU THAM KHẢO .....	61

## DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT

TEM	Kính hiển vi điện tử truyền qua
HR TEM	Kính hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao
SEM	Kính hiển vi điện tử quét
FESEM	Kính hiển vi điện tử quét trường
AFM	Kính hiển vi lực nguyên tử
FEG	Súng phát trường
TCSPC	Đếm đơn photon tương quan thời gian

## DANH MỤC BẢNG

<b>Bảng 2.1.</b> Lượng chất chuẩn bị dung dịch đệm Tris-HCL .....	27
<b>Bảng 2.2.</b> Lượng hóa chất tương ứng chế tạo các hạt nano CdSe/CdS theo tỷ lệ w ....	29
<b>Bảng 2.3.</b> Lượng cân hóa chất để chế tạo các chấm lượng tử CdS/ZnS.....	31
<b>Bảng 3.1.</b> Bán kính lõi CdSe của các hạt nano CdSe/CdS với các tỉ lệ w khác nhau ..	48
<b>Bảng 3.2.</b> Bán kính lõi CdSe theo thời gian nuôi mẫu.....	49



## DANH MỤC HÌNH ẢNH

<b>Hình 1.1.</b> Biểu diễn vùng bước sóng phát quang của các hạt nano bán dẫn có kích thước khác nhau được làm từ một số vật liệu. Mỗi vạch biểu diễn khoảng vùng phát quang nhận được từ với kích thước nhỏ nhất (bên trái) đến lớn nhất bên phải (cận phải) của vật liệu nêu tên .....	4
<b>Hình 1.2.</b> Exciton trong bán dẫn .....	7
<b>Hình 1.3.</b> Mô tả hộp thế cầu có bờ thế vô hạn .....	8
<b>Hình 1.4.</b> Các chuyển dời quang cho phép giữa các trạng thái của điện tử và lỗ trống được lượng tử hóa trong trường hợp khử suy biến .....	12
<b>Hình 1.5.</b> Các chuyển dời quang được phép trong chấm lượng tử bán dẫn theo mô hình cặp điện tử - lỗ trống .....	12
<b>Hình 1.6.</b> Phổ hấp thụ của các chấm lượng tử CdS, CdSe và CdTe ở cùng kích thước ~3 nm .....	13
<b>Hình 1.7.</b> Phổ hấp thụ của các chấm lượng tử CdSe với các kích thước khác nhau từ 1,2 nm (12 Å) đến 11,5 nm (115 Å) .....	13
<b>Hình 1.8.</b> Minh họa sự phát xạ của các chấm lượng tử CdSe phụ thuộc vào kích thước hạt .....	14
<b>Hình 1.9.</b> Hạt nano bán dẫn có cấu trúc lõi - vỏ và minh họa cấu trúc vùng năng lượng trong hạt nano bán dẫn cấu trúc lõi - vỏ .....	18
<b>Hình 1.10.</b> Mô hình chấm lượng tử cho các ứng dụng đánh dấu sinh học .....	22
<b>Hình 1.11.</b> Phổ hấp thụ và huỳnh quang của các hạt nano chấm lượng tử CdSe/CdS chế tạo trực tiếp trong môi trường nước sử dụng citrate để điều khiển kích thước .....	23
<b>Hình 2.1.</b> Phân tử Trirodium Citrate .....	26
<b>Hình 2.2.</b> Mô hình chấm lượng tử mong muốn chế tạo trong môi trường nước/citrate .....	26
<b>Hình 2.3</b> Sơ đồ chế tạo hạt nano CdSe trong nước .....	28
<b>Hình 2.4.</b> Sơ đồ chế tạo các hạt nano CdSe/CdS trong nước .....	29
<b>Hình 2.5.</b> Sơ đồ quy trình chế tạo các hạt nano CdS/ZnS .....	30
<b>Hình 2.6.</b> Sơ đồ khối kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) .....	31
<b>Hình 2.7.</b> Cấu trúc nguồn phát điện tử trong TEM .....	32
<b>Hình 2.8.</b> Cấu trúc cắt ngang của thấu kính .....	32
<b>Hình 2.9.</b> Sơ đồ đo quang phổ hệ đo Raman .....	36
<b>Hình 2.10.</b> Sơ đồ hệ đo hấp thụ quang UV-Vis .....	38
<b>Hình 2.11.</b> Sơ đồ khối của phép đo quang huỳnh quang .....	39
<b>Hình 2.12.</b> Cấu hình chi tiết của một máy phổ kế huỳnh quang Carry Eclipse .....	39

<b>Hình 2.13.</b> Nguyên lý tổng quát của kỹ thuật đếm đơn photon tương quan thời gian	41
<b>Hình 2.14.</b> Cường độ huỳnh quang phân giải theo thời gian sử dụng TCSPC	41
<b>Hình 3.1.</b> Ảnh các mẫu hạt nano CdSe /CdS dưới ánh sáng của đèn tử ngoại	44
<b>Hình 3.2.</b> Ảnh TEM các hạt nano CdSe/CdS	44
<b>Hình 3.3.</b> Phổ tán xạ micro Raman của các hạt nano CdSe/CdS	45
<b>Hình 3.4.</b> Phổ hấp thụ của các hạt nano CdSe và CdSe/CdS với cùng một kích thước lõi CdSe được chế tạo với tỷ lệ $w = 1$	46
<b>Hình 3.5.</b> Phổ hấp thụ của các hạt nano CdSe/CdS với tỷ lệ $w$ khác nhau	48
<b>Hình 3.6.</b> Đồ thị sự phụ thuộc của độ rộng vùng cấm và bán kính của các hạt nano CdSe vào nồng độ chất bẫy citrate	48
<b>Hình 3.7.</b> Phổ hấp thụ của các hạt nano CdSe được chế tạo với tỷ lệ $w = 1$ với thời gian khuấy mẫu khác nhau	49
<b>Hình 3.8.</b> Phổ huỳnh quang của các hạt nano CdSe và CdSe/CdS với cùng một kích thước lõi CdSe được chế tạo với tỷ lệ $w = 1$	50
<b>Hình 3.9.</b> Minh họa cấu trúc lõi/vỏ của các hạt nano CdSe/CdS đã chế tạo	51
<b>Hình 3.10.</b> Mô tả sự giam giữ lượng tử đối với các hệ hạt nano cấu trúc lõi/vỏ	52
<b>Hình 3.11.</b> Sự mô tả lượng tử của các mức năng lượng của một hạt nano trước và sau khi bị giam giữ trong một vỏ lượng tử	52
<b>Hình 3.12.</b> Đường suy giảm huỳnh quang của các hạt nano CdSe/CdS và chất màu Cy3 dưới bước sóng kích thích của laser tử ngoại 405 nm.	53
<b>Hình 3.13.</b> Phổ huỳnh quang của các hạt nano CdSe/CdS theo các hướng song song và vuông góc với vector điện trường của ánh sáng kích thích	54
<b>Hình 3.14.</b> Cường độ huỳnh quang các hạt nano CdSe/CdS theo các hướng khác nhau so với hướng của ánh sáng kích thích, laser He-Cd, phân cực thẳng đứng	54
<b>Hình 3.15.</b> Ảnh chụp mẫu dung dịch chấm lượng tử CdS/ZnS dưới ánh sáng đèn tử ngoại	55
<b>Hình 3.16.</b> Ảnh TEM của các chấm lượng tử CdS/ZnS được chế tạo với $w = 2$	55
<b>Hình 3.17.</b> Giản đồ nhiễu xạ tia X của các chấm lượng tử CdS/ZnS	56
<b>Hình 3.18.</b> Phổ hấp thụ của hạt nano CdS/ZnS được chế tạo với tỉ lệ $w=2$	57
<b>Hình 3.19.</b> Phổ huỳnh quang của các chấm lượng tử CdS/ZnS được chế tạo với $w = 2$	58
<b>Hình 3.20.</b> Độ dịch Stokes các chấm lượng tử CdS/ZnS được chế tạo với $w = 2$	58