

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC

**DƯƠNG THỊ THANH THỦY**

**CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT QUANG CỦA NANO  
TINH THỂ BÁN DẪN HỢP KIM  $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$**

**LUẬN VĂN THẠC SĨ VẬT LÝ**

**THÁI NGUYÊN - 2018**

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

**DƯƠNG THỊ THANH THỦY**

**CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT QUANG CỦA  
NANO TINH THỂ BÁN DẪN HỢP KIM  $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$**

**Chuyên ngành: Quang học**

**Mã số: 8440110**

**LUẬN VĂN THẠC SĨ VẬT LÝ**

**Cán bộ hướng dẫn khoa học:**

**TS. PHAN THẾ LONG**

**THÁI NGUYÊN - 2018**

## **LỜI CẢM ƠN**

*Đầu tiên, cho phép em được gửi lời cảm ơn chân thành và sâu sắc tới TS Phan Thế Long 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.*

*Em xin được gửi lời cảm ơn đến các thầy cô giáo trong Khoa Vật Lý – Trường Đại học Khoa 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 gian qua.*

*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!*

*Thái Nguyên, ngày 10 tháng 5 năm 2018*  
*Học viên*

**Dương Thị thanh Thủy**

## MỤC LỤC

Mục lục.....	i
Danh mục các kí hiệu và các chữ viết tắt.....	iii
Danh mục các bảng.....	iv
Danh mục các hình.....	v
Mở đầu.....	1
<b>CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN VỀ CÔNG NGHỆ CHẾ TẠO VÀ TÍNH CHẤT QUANG CỦA NANO TINH THỂ BÁN DẪN BA THÀNH PHẦN.....</b>	<b>3</b>
<b>1.1. Giới thiệu nano tinh thể bán dẫn ba thành phần.....</b>	<b>3</b>
<b>1.2. Vùng cấm quang của nano tinh thể bán dẫn ba thành phần.....</b>	<b>4</b>
<b>1.3 Tính chất quang của nano tinh thể bán dẫn ba thành phần.....</b>	<b>8</b>
<b>1.4. Công nghệ chế tạo các nano tinh thể bán dẫn ba thành phần CdSS</b>	<b>14</b>
1.4.1. Công nghệ chế tạo.....	15
1.4.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ chế tạo và thời gian phản ứng.....	16
1.4.3. Ảnh hưởng của tỷ lệ các tiền chất S/Se tham gia phản ứng.....	19
<b>CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM.....</b>	<b>22</b>
<b>2.1. Chế tạo nano tinh thể CdS<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>.....</b>	<b>22</b>
2.1.1. Phương pháp chế tạo mẫu.....	22
2.1.2. Nguyên liệu hóa chất và thiết bị.....	22
2.1.3. Chế tạo các dung dịch tiền chất.....	23
2.1.4. Chế tạo nano tinh thể CdS <sub>1-x</sub> Se <sub>x</sub> .....	23
2.1.5. Làm sạch mẫu.....	24
<b>2.2. Các phép đo thực nghiệm.....</b>	<b>24</b>
2.2.1. Nhiễu xạ tia X (X-ray diffraction - XRD).....	24
2.2.2. Kính hiển vi điện tử truyền qua (Transmission Electron microscopy- TEM).....	25
2.2.3. Phổ hấp thụ quang học.....	26
2.2.4. Phổ huỳnh quang.....	27
2.2.5. Thời gian sống huỳnh quang.....	28

2.2.6. Phổ tán xạ micro – Raman .....	30
<b>CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....</b>	<b>31</b>
<b>3.1. Chế tạo các NC hợp kim CdSSe .....</b>	<b>31</b>
3.1.1. Ảnh hưởng của hoạt tính hóa học và tốc độ bơm các dung dịch tiền chất $S^{2-}$ và $Se^{2-}$ đến sự tạo thành và phát triển của các NC CdSSe .....	31
3.1.1.1. Chế tạo các NC CdSSe bằng cách bơm nhanh dung dịch tiền chất chứa các ion $S^{2-}$ và $Se^{2-}$ vào dung dịch chứa tiền chất $Cd^{2+}$ tại nhiệt độ phản ứng.....	31
3.1.1.2. Chế tạo các NC CdSSe bằng cách bơm chậm dung dịch tiền chất chứa các ion $S^{2-}$ và $Se^{2-}$ vào dung dịch chứa tiền chất $Cd^{2+}$ tại nhiệt độ phản ứng.....	35
3.1.2 Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến sự tạo thành và phát triển của các NC $CdS_{1-x}Se_x$ .....	38
<b>3.2. Ảnh hưởng của tỉ lệ S/Se đến tính chất quang của các NC <math>CdS_{1-x}Se_x</math> ....</b>	<b>42</b>
3.2.1. Ảnh TEM của các NC $CdS_{1-x}Se_x$ với tỉ lệ x thay .....	43
3.2.1. Ảnh TEM của các NC $CdS_{1-x}Se_x$ với tỉ lệ x thay đổi.....	43
3.2.3. Thời gian sống huỳnh quang của các NC $CdS_{1-x}Se_x$ với tỉ lệ x thay đổi .....	46
3.2.4. Giảm độ nhiễu xạ tia X của các NC $CdS_{1-x}Se_x$ với tỉ lệ x thay đổi..	48
<b>KẾT LUẬN .....</b>	<b>51</b>
<b>TÀI LIỆU THAM KHẢO .....</b>	<b>52</b>

## 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
T	Nhiệt độ
TEM	Hiển vi điện tử truyền qua
XRD	Nhiễu xạ tia X
$\theta$	Góc theta
FWHM	Độ rộng bán phổ
RS	Tán xạ Raman
QY	Hiệu suất lượng tử

## DANH MỤC BẢNG

- Bảng 3.1.** Các hằng số thu được bằng việc làm khớp phổ PL phân giải thời gian của các NC CdSe, CdS và NCs hợp kim CdSSe ..... 48
- Bảng 3.2.** Bảng so sánh hàm lượng ion  $\text{Se}^{2-}$  theo lý thuyết và hàm lượng tham gia phản ứng thực tế tại thời gian 60 phút của phản ứng tính theo định luật Vegard. Hằng số mạng và độ rộng vùng cấm của các NC  $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$  theo tỉ lệ x..... 50

## Danh mục hình vẽ

<b>Hình 1.1.</b> Cấu trúc vùng năng lượng của tinh thể bán dẫn khối có cấu trúc tinh thể $Zb$ và $Wz$ .....	4
<b>Hình 1.2.</b> Phổ hấp thụ và PL của NC CdS theo thời gian phản ứng .....	6
<b>Hình 1.3.</b> Ảnh TEM của các NC: (a) $Zn_{0.72}Cd_{0.28}S$ ; (b) $Zn_{0.54}Cd_{0.46}S$ ; (c) $Zn_{0.51}Cd_{0.49}S$ ; (d) $Zn_{0.}Cd_{0.57}S$ ; (e) $Zn_{0.29}Cd_{0.71}S$ ; (f) $Zn_{0.09}Cd_{0.91}S$ tại thời gian phản ứng 8 giờ .....	8
<b>Hình 1.4.</b> Phổ hấp thụ và huỳnh quang của các NC $Zn_xCd_{1-x}S$ khác nhau: (a) $Zn_{0.}Cd_{0.57}S$ ; (b) $Zn_{0.51}Cd_{0.49}S$ ; (c) $Zn_{0.54}Cd_{0.46}S$ ; (d) $Zn_{0.72}Cd_{0.28}S$ .....	8
<b>Hình 1.5.</b> Giảm đồ nhiễu xạ tia X của các NC $Zn_xCd_{1-x}S$ với các tỷ lệ Zn: Cd khác nhau tại thời gian phát triển tinh thể là 8 giờ.....	9
<b>Hình 1.6.</b> Quá trình thay đổi cấu từ cấu trúc lõi/vỏ CdSe/ZnSe sang cấu trúc hợp kim ZnCdSe theo nhiệt độ phản ứng.....	10
<b>Hình 1.7.</b> Giảm đồ nhiễu xạ tia X của các NC: (a) CdS tại $240^{\circ}C$ , $260^{\circ}C$ và $280^{\circ}C$ tại thời gian phát triển tinh thể 1 phút và (b) $Zn_{0.29}Cd_{0.71}S$ tại thời gian phát triển tinh thể 5 giờ .....	11
<b>Hình 1.8.</b> Phổ PL của NC $Zn_{0.1}Cd_{0.9}S$ chế tạo ở nhiệt độ $300^{\circ}C$ theo thời gian ủ nhiệt .....	12
<b>Hình 1.9.</b> Phổ Abs và PL của NC $Zn_xCd_{1-x}Se$ tổng hợp từ hạt nhân CdSe (a) và hạt nhân ZnSe (b).....	13
<b>Hình 1.10.</b> Sự phụ thuộc của tốc độ phát triển hạt theo tỉ số $r/r^*$ .....	14
<b>Hình 1.11.</b> (a) Sự thay đổi của vị trí đỉnh hấp thụ thứ nhất theo thời gian với những nhiệt độ phản ứng khác nhau, vòng tròn chỉ ra thời điểm kích thước hội tụ. (b) Sự thay đổi của $[CdSe]$ theo thời gian với các nhiệt độ phản ứng khác nhau.....	16
<b>Hình 1.12.</b> Sự thay đổi của PL FWHM theo thời gian phản ứng của CdTe với các nhiệt độ phản ứng khác nhau.....	16
<b>Hình 1.13.</b> Sự dịch đỉnh phổ về phía bước sóng dài của NC CdSeS khi nhiệt độ chế tạo tăng từ $100^{\circ}C$ đến $240^{\circ}C$ cụ thể với (1) 15 phút/ $100^{\circ}C$ , (2) 15 phút/ $120^{\circ}C$ , (3) 15 phút/ $140^{\circ}C$ , (4) 15 phút/ $160^{\circ}C$ , (5) 15 phút/ $180^{\circ}C$ , (6) 15 phút/ $200^{\circ}C$ , (7) 15 phút/ $220^{\circ}C$ , (8) 15 phút/ $240^{\circ}C$ , và (9) 30 phút/ $240^{\circ}C$ .....	17
<b>Hình 1.14.</b> (A) Phổ hấp thụ, (B) Phổ huỳnh quang của các NC CdSSe ở các thời điểm tăng trưởng khác nhau .....	18



<b>Hình 1.15.</b> Phổ XRD của NC CdSSe được chế tạo ở nhiệt độ 180°C với các thời gian (1) 3phút, (15) phút, (30) phút, (90) phút .....	18
<b>Hình 1.16.</b> Hàm lượng ion Se và S trong NC CdSSe theo thời gian phản ứng..	19
<b>Hình 1.17.</b> (a) phổ hấp thụ Abs, (b) phổ phát xạ PL của NC CdSSe .....	20
<b>Hình 1.18.</b> Phổ XRD của bán dẫn CdSSe với tỉ S/Se thay đổi.....	21
<b>Hình 2.1.</b> Hệ chế tạo các NC CdS <sub>1-x</sub> Se <sub>x</sub> .....	22
<b>Hình 2.2.</b> Quy trình chế tạo NC CdS <sub>1-x</sub> Se <sub>x</sub> dùng dung môi ODE .....	23
<b>Hình 2.3.</b> Minh họa về mặt hình học của định luật nhiễu xạ Bragg .....	25
<b>Hình 2.4.</b> (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 .....	26
<b>Hình 2.5.</b> Sơ đồ nguyên lý của hệ đo hấp thụ UV-Vis hai chùm tia.....	27
<b>Hình 2.6.</b> Sơ đồ khối của hệ đo phổ huỳnh quang.....	28
<b>Hình 2.7.</b> Cấu hình chi tiết của máy phổ kế huỳnh quang Cary Eclipse .....	28
<b>Hình 2.8.</b> Sơ đồ nguyên lý của hệ đo phổ micro - Raman.....	30
<b>Hình 3.1.</b> Phổ PL của các NC CdS, CdSe chế tạo trong thời gian 60 phút và các NC CdS <sub>0,5</sub> Se <sub>0,5</sub> chế tạo tại các thời gian 5, 10, 60 phút. Các NC đều được chế tạo ở nhiệt độ 270°C .....	33
<b>Hình 3.2.</b> Phổ RS của các NC CdS, CdSe chế tạo trong thời gian 60 phút và các NC CdS <sub>0,5</sub> Se <sub>0,5</sub> chế tạo tại các thời gian 5, 10, 20 phút. Các NC đều được chế tạo ở nhiệt độ 270°C .....	34
<b>Hình 3.3.</b> Phổ PL của các NC CdS, CdSe chế tạo trong thời gian 60 phút và các NC CdS <sub>0,5</sub> Se <sub>0,5</sub> chế tạo tại các thời gian 5, 10, 20, 60 phút. Các NC đều được chế tạo ở nhiệt độ 270°C.....	36
<b>Hình 3.4.</b> Phổ RS của các NC CdS, CdSe chế tạo trong thời gian 60 phút và các NC CdS <sub>0,5</sub> Se <sub>0,5</sub> chế tạo tại các thời gian 5, 10, 20 phút. Các NC đều được chế tạo ở nhiệt độ 270°C .....	37
<b>Hình 3.5.</b> Phổ Abs và PL của các NC CdS <sub>0,5</sub> Se <sub>0,5</sub> chế tạo theo thời gian phản ứng. Các NC đều được chế tạo ở nhiệt độ 270°C.....	39

<b>Hình 3.6.</b> Vị trí đỉnh PL và độ rộng bán phổ PL của các NC CdS <sub>0,5</sub> Se <sub>0,5</sub> chế tạo theo thời gian phản ứng. Các NC đều được chế tạo ở nhiệt độ 270°C .....	40
<b>Hình 3.7.</b> Sơ đồ cơ chế hấp thụ và phát xạ huỳnh quang .....	40
<b>Hình 3.8.</b> Phổ hấp thụ của các NC CdS <sub>0,5</sub> Se <sub>0,5</sub> lấy tại thời gian 1 phút và đường đạo hàm bậc hai của nó .....	41
<b>Hình 3.9.</b> Sự thay đổi độ dịch Stokes theo thời gian của các NC CdS <sub>0,5</sub> Se <sub>0,5</sub> . Đường liền nét biểu diễn quy luật của sự thay đổi.....	42
<b>Hình 3.10.</b> Ảnh TEM của các NC CdS, CdSe và CdSSe .....	43
<b>Hình 3.11.</b> Phổ Abs và PL của các NC CdS, CdSe và CdS <sub>1-x</sub> Se <sub>x</sub> khi thành phần x thay đổi .....	44
<b>Hình 3.12.</b> Vị trí đỉnh và FWHM huỳnh quang của các NC CdS <sub>1-x</sub> Se <sub>x</sub> khi thành phần x thay đổi.....	45
<b>Hình 3.13.</b> Hiệu suất lượng tử của các NC CdS <sub>1-x</sub> Se <sub>x</sub> khi thành phần x thay đổi.....	46
<b>Hình 3.14.</b> Thời gian sống huỳnh quang của các NC CdS <sub>1-x</sub> Se <sub>x</sub> theo tỉ lệ x..	47
<b>Hình 3.15.</b> Giản đồ nhiễu xạ tia X của các NC CdS <sub>1-x</sub> Se <sub>x</sub> khi thành phần x thay đổi.....	49
<b>Hình 3.16.</b> Sự phụ thuộc của hằng số mạng (a) và năng lượng vùng cấm (b) của các NC CdS <sub>1-x</sub> Se <sub>x</sub> theo tỉ lệ x .....	50