

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

---

**LÊ THỊ HOA**

**CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT QUANG CỦA NANO TINH THỂ  
BÁN DẪN LOẠI II CdTe/CdSe**

**LUẬN VĂN THẠC SĨ VẬT LÝ**

**THÁI NGUYÊN – 2018**

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

**LÊ THỊ HOA**

**CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT QUANG CỦA NANO TINH THỂ  
BÁN DẪN LOẠI II CdTe/CdSe**

**Chuyên ngành: Quang học  
Mã số: 8440110**

**LUẬN VĂN THẠC SĨ VẬT LÝ**

**NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC  
TS. NGUYỄN THỊ HIỀN**

**THÁI NGUYÊN - 2018**

## **LỜI CẢM ƠN**

*Đầu tiên, cho phép em được gửi lời cảm ơn chân thành và sâu sắc tới **TS. Nguyễn Thị Hiền** 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 Đại học Thái Nguyên, đặc biệt là các Thầy cô trong Bộ môn Vật lý và Công nghệ 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 04 tháng 5 năm 2018*  
*Học viên*

**Lê Thị Hoa**

## Mục lục

<b>MỞ ĐẦU</b> .....	<b>5</b>
<b>CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN VỀ CÔNG NGHỆ CHẾ TẠO VÀ CÁC ĐẶC TRƯNG QUANG CỦA CÁC NC CẤU TRÚC LỖI/VỎ LOẠI II 10</b>	
1.1. Sự giam giữ lượng tử đối với hạt tải trong các nano tinh thể.....	10
1.2. Phân loại các hệ nano có cấu trúc lõi vỏ.....	12
1.3. Giới thiệu về nano tinh thể bán dẫn loại II.....	14
1.4. Các nguyên tắc chung trong việc chế tạo các hệ nano có cấu trúc lõi vỏ.....	16
1.4.1. Chọn vật liệu để bọc vỏ.....	16
1.4.2. Các tiền chất để bọc vỏ.....	17
1.4.3. Điều khiển chiều dày lớp vỏ.....	17
1.5. Tính chất quang.....	20
1.5.1. Ảnh hưởng của kích thước lõi và chiều dày vỏ.....	20
1.5.2. Thời gian sống huỳnh quang.....	24
1.5.3. Ảnh hưởng của công suất kích thích đến phổ quang huỳnh quang.....	25
<b>CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM 28</b>	
2.1. Chế tạo các NC CdTe và CdTe/CdSe cấu trúc lõi/vỏ bằng phương pháp hóa ướt.....	28
2.1.1. Hóa chất dùng trong thí nghiệm bao gồm:.....	28
2.1.2. Tiến hành thí nghiệm:.....	28
2.2. Các phép đo thực nghiệm.....	29
2.2.1. Nhiễu xạ tia X (X-ray diffraction - XRD).....	29
2.2.2. Kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM).....	30
2.2.3. Phổ hấp thụ quang học.....	30
2.2.4. Phổ huỳnh quang.....	31
2.2.5. Phổ tán xạ micro - Raman.....	32
2.2.6. Phép đo thời gian sống huỳnh quang.....	34
<b>CHƯƠNG 3: CHẾ TẠO VÀ TÍNH CHẤT QUANG CỦA CÁC NANO TINH THỂ LỖI CdTe VÀ CÁC NANO TINH THỂ LỖI/VỎ LOẠI II CdTe/CdSe 37</b>	
<b>3.1. Chế tạo các nano tinh thể lõi CdTe.....</b>	<b>37</b>
3.1.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ chế tạo đến sự phát triển của các nano tinh thể CdTe.....	37
3.1.2. Ảnh hưởng của thời gian chế tạo đến sự phát triển của các nano tinh thể CdTe.....	39
3.2. Chế tạo các NC lõi/vỏ loại II CdTe/CdSe.....	42
3.3. Ảnh hưởng của chiều dày lớp vỏ đến tính chất quang của các NC lõi/vỏ loại II CdTe/CdSe.....	43
3.4. Ảnh hưởng của công suất kích thích lên phổ quang huỳnh quang của các NC CdTe và CdTe/CdSe.....	50
<b>KẾT LUẬN</b> .....	<b>53</b>
<b>Tài liệu tham khảo</b> .....	<b>54</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

## DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 1.1: Một số hằng số vật lý của các vật liệu bán dẫn khối.

Bảng 1.2: Công thức liên hệ giữa kích thước của các chấm lượng tử CdSe, CdTe, CdS, InP với vị trí đỉnh hấp thụ excitation thứ nhất.

Bảng 3.1: Các hằng số thu được bằng việc làm khớp phổ PL phân giải thời gian của các NC CdTe và NCs lõi/vỏ CdTe/CdSe.

## DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ

**Hình 1.1:** Sự tăng các mức năng lượng lượng tử hóa và sự mở rộng năng lượng vùng cấm của NC so với tinh thể khối.

**Hình 1.2:** Phổ hấp thụ và phổ PL của các NC CdTe có kích thước khác nhau.

**Hình 1.3:** Các mức năng lượng của điện tử trong một số hợp chất bán dẫn khối. VB là vùng hóa trị, CB là vùng dẫn.

**Hình 1.4:** Sơ đồ sự sắp xếp các mức năng lượng trong các hệ nano lõi vỏ khác nhau

**Hình 1.5:** Cấu trúc của các NC CdTe và CdTe/CdSe, cơ chế phát xạ và Sơ đồ vùng năng lượng của cấu trúc bán dẫn dị chất loại I, giả loại II và loại II

**Hình 1.6:** Tổng hợp các nano tinh thể kiểu lõi/vỏ theo quy trình hai bước

**Hình 1.7:** Phương pháp SILAR sử dụng để bọc vỏ, mô hình minh họa cho hệ lõi/vỏ CdSe/CdS

**Hình 1.8:** Phổ Abs và PL của các NC CdTe/CdSe khi thay đổi chiều dày lớp vỏ

**Hình 1.9:** Phổ Abs (A) và PL (B) của lõi CdTe và các NC CdTe/CdSe khi thay đổi cả bán kính lõi và chiều dày vỏ

**Hình 1.10:** Phổ phân rã PL của các NC CdTe và CdTe/CdSe với chiều dày vỏ khác nhau

**Hình 1.11:** Sự thay đổi phổ PL của các NC lõi/vỏ loại II CdTe/CdSe tại 15 K khi thay đổi công suất kích thích quang. Hình nhỏ bên trong chỉ ra ảnh hưởng của hiệu ứng uốn cong vùng đến cấu trúc vùng năng lượng loại II

**Hình 1.12:** Sự thay đổi năng lượng phát xạ theo công suất kích thích quang của các NC lõi/vỏ loại II CdTe/CdSe. Đồ thị bên trong trình bày sự phụ thuộc năng lượng phát xạ vào công suất kích thích quang theo quy luật mũ  $1/3$

**Hình 2.1:** Sơ đồ chế tạo NCs CdTe và CdTe/CdSe cấu trúc lõi/vỏ.

**Hình 2.2:** Sơ đồ phép đo nhiễu xạ.

**Hình 2.3:** Sơ đồ nguyên lý của kính hiển vi điện tử truyền qua

**Hình 2.4:** Sơ đồ nguyên lý của một máy đo phổ hấp thụ .

**Hình 2.5:** Sơ đồ nguyên lý của một máy đo phổ huỳnh quang.

**Hình 2.6:** Sơ đồ biến đổi Raman.

**Hình 2.7:** Sơ đồ nguyên lý của hệ đo phổ micro - Raman.

**Hình 3.1:** (a) Phổ hấp thụ và PL của các NC CdTe được chế tạo ở các nhiệt độ khác nhau trong thời gian 10 phút, (b) Sự thay đổi vị trí đỉnh PL và PL FWHM theo nhiệt độ phản ứng.

**Hình 3.1:** Phổ hấp thụ (A) và PL (B) của các NC CdTe theo thời gian phản ứng.

**Hình 3.3:** Vị trí đỉnh PL và PL FWHM của các NC CdTe theo thời gian phản ứng.

**Hình 3.4:** Phổ PL của các NC CdTe đo sau khi chế tạo 1 ngày và sau 30 ngày

**Hình 3.5:** Phổ Abs, PL và (b) Phổ Raman của các NC CdTe và CdTe/CdSe

**Hình 3.6:** Ảnh TEM của các NC: (A) CdTe, (B) CdTe/CdSe 1ML, (C) CdTe/CdSe 3ML, (D) CdTe/CdSe 5ML.

**Hình 3.7:** Phổ Abs và PL của các NC CdTe và CdTe/CdSe 1-5ML

**Hình 3.8:** Vị trí đỉnh PL và cường độ phát xạ tích phân của các NC CdTe và CdTe/CdSe 1-5ML

**Hình 3.9:** Đường cong suy giảm huỳnh quang của của các NC CdTe và CdTe/CdSe 1-5ML. Đường liền nét là kết quả làm khớp giữa số liệu thực nghiệm và phương trình 3.2

**Hình 3.10:** Giảm đồ nhiễu xạ tia X của các NC CdTe, CdSe, CdTe/CdSe 2ML và CdTe/CdSe 4ML

**Hình 3.11:** Phổ PL của các NC CdTe, CdTe/CdSe 2ML và CdTe/CdSe 4ML khi thay đổi mật độ công suất kích thích từ 1-1000 mW/cm<sup>2</sup>

**Hình 3.12:** Sự phụ thuộc của năng lượng phát xạ theo mật độ công suất kích thích

## MỞ ĐẦU

Phương pháp hóa học là một phương pháp rất linh hoạt cho phép chế tạo các NC bán dẫn có kích thước, hình dạng và thành phần hóa học khác nhau. Các cấu trúc nano dị chất thường được phân thành loại I và loại II, tùy thuộc vào vị trí tương đối của các mức năng lượng cơ bản của điện tử và lỗ trống trong các thành phần của các NC. Trong cấu trúc nano loại I, cả hai mức năng lượng cơ bản của điện tử và lỗ trống của chất bán dẫn này nằm bên trong vùng cấm của một chất bán dẫn khác. Trong trường hợp này, cặp điện tử - lỗ trống được tạo ra gần miền chuyển tiếp dị chất sẽ có xu hướng định xứ trong chất bán dẫn có độ rộng vùng cấm nhỏ. Khác với các cấu trúc nano loại I, sự sắp xếp các vùng năng lượng của hai vật liệu bán dẫn trong cấu trúc nano loại II sẽ tách các hạt tải được kích thích quang vào các miền không gian khác nhau. Đồng thời, độ rộng vùng cấm của cấu trúc nano loại II là nhỏ hơn so với các độ rộng vùng cấm của các bán dẫn thành phần. Do đó, có thể điều khiển bước sóng phát xạ, thời gian sống phát xạ và nhận được khuếch đại quang trong chế độ exciton. Vì những lý do này mà các cấu trúc nano loại II đang được quan tâm cả về nghiên cứu cơ bản và ứng dụng.

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 [1-4]. 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 [5,6], CdTe/CdS [1], CdTe/CdSe [7-9], ZnTe/CdSe [10], CdS/ZnSe [11,12] ... 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. Tuy nhiên, vẫn còn nhiều vấn đề chưa được giải quyết. Ví dụ, hiệu suất lượng tử của các cấu trúc nano loại II là rất thấp (0-10% [8,10-12]). PL QY cao (30-40%) đã nhận được đối với các cấu trúc CdTe/CdSe [13] và ZnTe/CdSe [14] với lớp vỏ mỏng. Tuy nhiên, các cấu trúc nano loại II có lớp vỏ mỏng này biểu hiện đặc trưng của cấu trúc nano loại I do đã không quan sát thấy sự xuất hiện của đuôi hấp thụ phía bước sóng dài, mà nó liên quan đến trạng thái truyền điện tích và là biểu hiện đặc trưng của cấu trúc nano loại II [15,16]. Khi tăng độ dày của lớp vỏ, đuôi hấp thụ phía bước sóng dài xuất hiện nhưng sự chuyển từ đặc trưng loại I sang đặc trưng loại II lại gây ra sự giảm mạnh PL QY xuống dưới 10%. Giá trị thấp của PL QY được xem như hạn chế của các exciton gián tiếp trong các



cấu trúc nano loại II so với sự tái hợp không phát xạ thông qua các sai hỏng của mạng tinh thể. Như đã biết, nguyên nhân làm giảm hiệu suất PL của các lõi có thành phần đồng nhất là sự tái hợp thông qua các sai hỏng bề mặt. Trong trường hợp của các cấu trúc lõi/vỏ thì nguồn các vị trí sai hỏng bổ sung chính là bề mặt tiếp giáp lõi/vỏ. Việc giảm thiểu các sai hỏng mạng, đặc biệt đối với các sai hỏng tại bề mặt tiếp xúc lõi/vỏ, là giải pháp chủ yếu để tăng PL QY của các cấu trúc nano loại II, và do đó rất phụ thuộc vào việc chế tạo lớp vỏ. Một công bố gần đây đã cho thấy cấu trúc nano lõi/vỏ loại II CdS/ZnSe phát huỳnh quang mạnh với PL QY đạt 50% đã nhận được nhờ lớp tiếp xúc bề mặt ZnCdSe có thành phần thay đổi dần [17].

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. Hơn nữa các NC CdTe/CdSe cho phát xạ ở vùng ánh sáng khả kiến và có thể thay đổi bước sóng phát xạ trong một khoảng rộng khi thay đổi cả kích thước lõi và chiều dày lớp vỏ. Chính vì những lý do trên, chúng tôi đã chọn đề tài nghiên cứu là “**Chế tạo và nghiên cứu tính chất quang của nano tinh thể bán dẫn loại II CdTe/CdSe**”.

# CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN VỀ CÔNG NGHỆ CHẾ TẠO VÀ CÁC ĐẶC TRƯNG QUANG CỦA CÁC NC CẤU TRÚC LỖ/VỎ LOẠI II

## 1.1. Sự giam giữ lượng tử đối với hạt tải trong các nano tinh thể.

Khi kích thước của tinh thể chất rắn giảm xuống cỡ nano mét, có hai hiệu ứng đặc biệt xảy ra:

**Hiệu ứng bề mặt:** xảy ra khi tỉ số nguyên tử trên bề mặt và số nguyên tử tổng cộng của các nano tinh thể (NC) là khá lớn [18]. Trong bất kỳ vật liệu nào, số nguyên tử bề mặt có đóng góp nhất định đến năng lượng bề mặt và số nguyên tử bề mặt cũng gây ra sự thay đổi lớn trong tính chất nhiệt động học của các NC, chẳng hạn như sự giảm của nhiệt độ nóng chảy của NC.

**Hiệu ứng giam giữ lượng tử:** khi kích thước của các tinh thể bán dẫn giảm xuống xấp xỉ bán kính Borh của exciton thì có thể xảy ra sự giam giữ lượng tử của các hạt tải, trong đó các trạng thái electron (lỗ trống) trong NC bị lượng tử hoá. Các trạng thái bị lượng tử hoá trong cấu trúc nano sẽ quyết định tính chất điện và quang nói riêng, tính chất vật lý và hoá học nói chung của cấu trúc đó. Một hệ quả quan trọng của sự giam giữ lượng tử là sự mở rộng của vùng cấm khi kích thước NC giảm. Trong các NC bao quanh bởi một hố thế vô hạn, những mức năng lượng lượng tử kích thước của điện tử và lỗ trống có thể được viết trong sự gần đúng parabol như sau [19]

$$E_{l,n}^{e,h} = \frac{\hbar^2 \varphi_{l,n}^2}{2m_{e,h} r^2} \quad (1.1)$$

trong đó  $l$  là số lượng tử momen góc,  $r$  là bán kính của NC (giả thiết là hình cầu),  $m_{e,h}$  là khối lượng hiệu dụng tương ứng của điện tử và lỗ trống,  $\varphi_{l,n}$  là nghiệm thứ  $n$  của hàm Bessel cầu. Rõ ràng từ công thức (1.1), các mức năng lượng lượng tử hóa tăng khi kích thước NC giảm và do đó gây ra sự mở rộng của năng lượng vùng cấm. Hình 1.3 mô tả sự tách các mức năng lượng trong vùng hóa trị và vùng dẫn đồng thời với sự mở rộng vùng cấm của NC so với tinh thể khối.