

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC

NGUYỄN THỊ NGỌC ÁNH

CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT QUANG CỦA NANO
TINH THỂ CdSe/CdS DẠNG CẦU VÀ TETRAPOD

LUẬN VĂN THẠC SĨ VẬT LÝ

THÁI NGUYÊN-2018

MỞ ĐẦU

Hiện nay, các nano tinh thể (NC) bán dẫn là đối tượng đang được quan tâm nghiên cứu do chúng có tính chất đặc biệt nhờ hiệu ứng giam giữ lượng tử của các hạt tải (điện tử và lỗ trống) trong các không gian khác nhau. Nhờ vậy mà có thể tạo ra các vật liệu quang ứng dụng trong các linh kiện quang, điện như điốt phát quang, laser, máy ghi huỳnh quang, bộ nhớ dữ liệu quang hay đánh dấu sinh học...vv.

Công nghệ chế tạo các NC đang chuyển dần từ việc chế tạo các đối tượng đơn giản sang chế tạo các cấu trúc nano phức tạp hơn có kích thước, hình dạng bao gồm nhiều thành phần vật liệu được thiết kế trước. Trong đó, hợp chất của CdSe và CdS được sử dụng rộng rãi trong công nghệ chế tạo cấu trúc nano dị chất có hình dạng như cầu hay tetrapod (TP) [11,16,30]. Một trong các vấn đề quan trọng để chế tạo vật liệu nano là đảm bảo sự cân bằng của hai giai đoạn rất khác nhau. Đó là giai đoạn tạo mầm và giai đoạn phát triển của NC. Điều kiện tối ưu cho sự tạo mầm các hạt tinh thể trong dung dịch đồng nhất phải phù hợp với kích thước và hình dạng của NC định chế tạo. Hơn nữa, cấu trúc tinh thể của các mầm có thể không ổn định và sự chuyển pha tinh thể có khả năng xảy ra trong quá trình phát triển của NC. Ví dụ, chế tạo NC CdSe/CdS dạng TP dựa trên sự cân bằng ổn định của các pha zincblend (ZB) và wurzite (WZ) của mầm CdSe ban đầu. Nếu quá trình tạo mầm xảy ra trên cả mầm CdSe cấu trúc ZB và WZ, nó sẽ tạo ra các NC CdSe/CdS có dạng TP và thanh tương ứng [30]. Nói chung, rất khó cân bằng tất cả các quá trình này trong quá trình phản ứng và do đó hình dạng của NC phụ thuộc rất nhiều vào điều kiện chế tạo.

Tính chất quang của NC bị chi phối bởi cấu trúc vùng năng lượng mà biểu hiện của chúng là sự phân bố của các hạt tải trong các miền không gian khác nhau. Do sự chênh lệch năng lượng giữa hai đáy vùng dẫn và sự chênh lệch giữa hai đỉnh vùng hóa trị của bán dẫn khối CdSe và CdS tương ứng là 0,3 eV và 0,5 eV nên cấu

trúc nano dị chất này có thể là loại I hoặc giả loại I [26,29], và chúng phụ thuộc vào sự thay đổi đường kính của lõi và vỏ [26], hay ứng suất tạo ra tại bề mặt tiếp giáp giữa lõi/vỏ [19]. Sự thay đổi cấu trúc vùng năng lượng dẫn đến sự phân bố hàm sóng của điện tử và lỗ trống thể hiện khác nhau. Đối với cấu trúc vùng năng lượng loại I, cả điện tử và lỗ trống tập trung hoàn toàn trong lõi CdSe, phổ huỳnh quang xuất hiện một đỉnh phát xạ mạnh có nguồn gốc phát xạ exciton trong lõi CdSe. Trong khi đó, với cấu trúc vùng năng lượng giả loại I, lỗ trống bị giam giữ mạnh bên trong lõi, còn điện tử phân bố trên khắp toàn bộ cấu trúc. Do lỗ trống trên vùng CdS dao động rất nhanh vào lõi CdSe (thời gian ~ 1 ps), nên phát xạ chủ yếu trong NC CdSe/CdS bởi tái hợp phát xạ của exciton trong lõi CdSe. Dưới cường độ kích thích mạnh của laser xung, lỗ trống trong lõi có thể bão hòa và một phần chuyển sang CdS, chính vì vậy quan sát thấy xuất hiện thêm một đỉnh phát xạ phía năng lượng cao có nguồn gốc phát xạ exciton từ CdS [20]. Tuy nhiên, một quan sát thực nghiệm gần đây cho thấy [10] ngay cả tại công suất kích thích yếu cũng có thể quan sát thấy hai đỉnh phát xạ trong NC CdSe/CdS lõi/vỏ với lớp vỏ CdS dày. Trong trường hợp này, tồn tại một hàng rào thế tại bề mặt tiếp giáp lõi/vỏ được tạo bởi một lớp vỏ mỏng CdS cấu trúc ZB trước khi hình thành vỏ CdS cấu trúc WZ, giống như "khối lỗ trống". Khi mà một lỗ trống dao động vào trong lõi, tương tác đẩy Coulomb tại hàng rào thế làm cho lỗ trống thứ hai dao động vào trong lõi chậm hơn, hệ quả quan sát thấy một đỉnh phát xạ exciton từ lõi CdSe và một đỉnh phát xạ exciton từ lớp vỏ CdS có cấu trúc WZ ngay tại chế độ kích thích thấp. Một quan điểm khác [2,4,12,15,25] về bản chất phát xạ nhiều trạng thái trong NC đó là khi hai hay nhiều exciton có mặt đồng thời trong NC nó sẽ tạo ra multiexciton (biexciton, triexciton,...). Từ các vấn đề được nêu ở trên có thể thấy rằng cấu trúc nano dị chất CdSe/CdS là đối tượng rất được quan tâm và tính chất quang của chúng vẫn còn là vấn đề cần làm sáng tỏ. Chính vì vậy chúng tôi lựa chọn đề tài luận văn "*Chế tạo và nghiên cứu tính chất quang của nano tinh thể CdSe/CdS dạng cầu và tetrapod*".

Mục đích luận văn

- Chế tạo các NC CdSe/CdS dạng cầu và tetrapod bằng phương pháp hóa ướt trong dung môi không liên kết octadecene.
- Khảo sát hình dạng, kích thước, cấu trúc tinh thể của NC lõi CdSe và NC CdSe/CdS dạng cầu, TP.
- Khảo sát tính chất hấp thụ, huỳnh quang tại nhiệt độ phòng của NC lõi CdSe và NC CdSe/CdS dạng cầu, TP.
- Khảo sát tính chất huỳnh quang theo công suất kích thích của NC lõi CdSe và NC CdSe/CdS dạng cầu, TP tại nhiệt độ phòng sử dụng 2 nguồn kích thích khác nhau: laser liên tục Ar bước sóng kích thích 488 nm và laser xung N2 bước sóng kích thích 453 nm.

Phương pháp nghiên cứu

Phương pháp nghiên cứu được thực hiện bằng phương pháp thực nghiệm kết hợp với lý thuyết nhằm lý giải các kết quả nhận được. Các mẫu nghiên cứu được chế tạo bằng phương pháp hóa ướt trong dung môi không liên kết octadecene (ODE) sử dụng quy trình hai giai đoạn và một giai đoạn. Hình dạng, kích thước, cấu trúc tinh thể và đặc trưng quang phổ của các mẫu được khảo sát bằng các phương pháp như hiển vi điện tử truyền qua (TEM), nhiễu xạ tia X (XRD), hấp thụ quang, quang huỳnh quang (PL). Tính chất quang của các mẫu NC CdSe/CdS được nghiên cứu dựa trên số liệu đo phổ hấp thụ và PL. Các kết quả thực nghiệm được thảo luận trong mối liên quan với điều kiện chế tạo và được so sánh với kết quả công bố của các tác giả khác để rút ra các thông tin khoa học cần thiết.

Bố cục luận văn

Luận văn bao gồm 62 trang, 2 bảng và 56 hình vẽ. Ngoài phần mở đầu, kết luận, luận văn chia thành 3 chương gồm:

Chương 1 trình bày tổng quan một số vấn đề về công nghệ chế tạo, tính chất quang của NC CdSe/CdS dạng cầu và TP.

Chương 2 trình bày công nghệ chế tạo NC CdSe/CdS dạng cầu, TP và các phương pháp được sử dụng để khảo sát các đặc trưng quang của mẫu.

Chương 3 thảo luận những kết quả đạt được.

CHƯƠNG 1

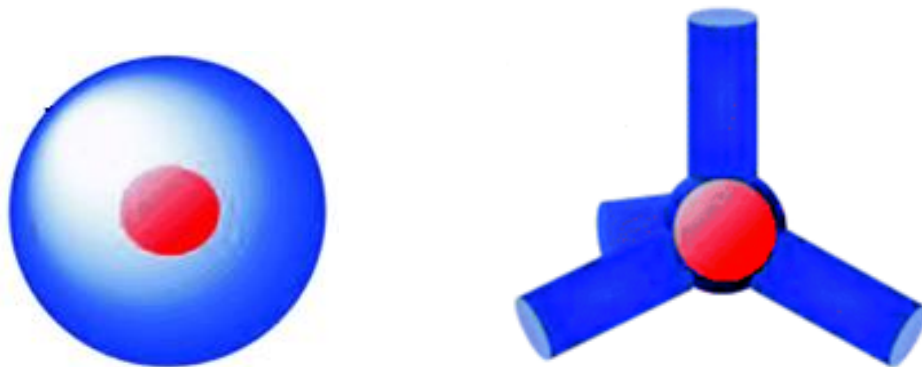
TỔNG QUAN VỀ CÔNG NGHỆ CHẾ TẠO VÀ TÍNH CHẤT QUANG CỦA NANO TINH THỂ CdSe/CdS DẠNG CẦU VÀ TETRAPOD

Trong chương này sẽ trình bày tổng quan về công nghệ chế tạo, cơ chế hình thành các NC A_2B_6 dị chất có dạng cầu, tetrapod và nghiên cứu tính chất quang phổ của chúng. Cụ thể là các kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của điều kiện công nghệ đến cấu trúc tinh thể, hình dạng và tính chất quang phổ (hấp thụ, quang huỳnh quang) trong các NC dị chất có dạng cầu và TP.

1.1. Công nghệ chế tạo

Phần này sẽ trình bày một số vấn đề cơ bản của công nghệ hóa ướt chế tạo các NC bán dẫn A_2B_6 dị chất sử dụng kỹ thuật bơm nóng. Cụ thể, các vấn đề liên quan đến cơ chế hình thành và phát triển của chúng. Đồng thời, nghiên cứu ảnh hưởng của điều kiện chế tạo đến cấu trúc tinh thể của NC CdSe và sự hình thành NC CdSe/CdS có hình dạng cầu và TP.

Trên Hình 1.1 trình bày mô hình không gian của NC CdSe/CdS có hình dạng cầu và TP.



Hình 1.1. Mô hình không gian của NC CdSe/CdS có hình dạng cầu và TP.

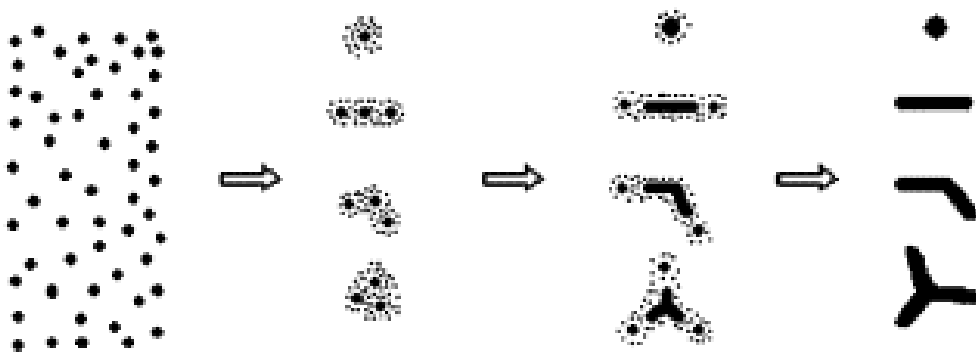
Cấu trúc hình học của NC CdSe/CdS dạng cầu bao gồm lõi CdSe có dạng cầu và lớp vỏ CdS bao bọc xung quanh lõi. Tùy thuộc vào điều kiện công nghệ chế tạo, cấu trúc tinh thể của lõi CdSe và lớp vỏ CdS có thể là cấu trúc ZB hoặc WZ. Trong khi đó, cấu trúc hình học của một NC CdSe/CdS dạng TP bao gồm lõi CdSe dạng cầu có cấu trúc ZB và bốn nhánh CdS phát triển trên bốn mặt (111) của lõi.

1.1.1. Cơ chế hình thành và phát triển của nano tinh thể

Để chế tạo được các NC có hình dạng khác nhau thì vấn đề cần quan tâm trước hết là cơ chế hình thành và phát triển của chúng. Cho đến nay có ba cơ chế được đề xuất để giải thích sự tạo thành NC.

Cơ chế thứ nhất:

Trong quá trình chế tạo có thể xảy ra sự kết tụ các NC dạng chấm và một phần lượng monomer còn lại trong dung dịch phản ứng sau giai đoạn tạo mầm sẽ gắn kết chúng lại với nhau. Hình dạng khác nhau của NC sẽ phụ thuộc vào cấu hình được sắp xếp ngẫu nhiên này và chúng tiếp tục phát triển từ lượng monomer còn lại trong dung dịch phản ứng [32]. Cơ chế này thường xảy ra khi chế tạo NC tại nhiệt độ cao. Tại các nhiệt độ cao, liên kết của ligand với các ion trở nên lỏng lẻo, và do đó xác suất kết tụ các NC tăng lên. Tốc độ phát triển rất nhanh của các NC tại nhiệt độ cao làm cho chúng không kịp điều chỉnh vị trí, và hệ quả là các NC có nhiều hình dạng khác nhau như chấm, thanh, bipod và tripod được tạo thành. Sự tạo thành các NC có hình dạng khác nhau theo cơ chế này được minh họa trên Hình 1.2.

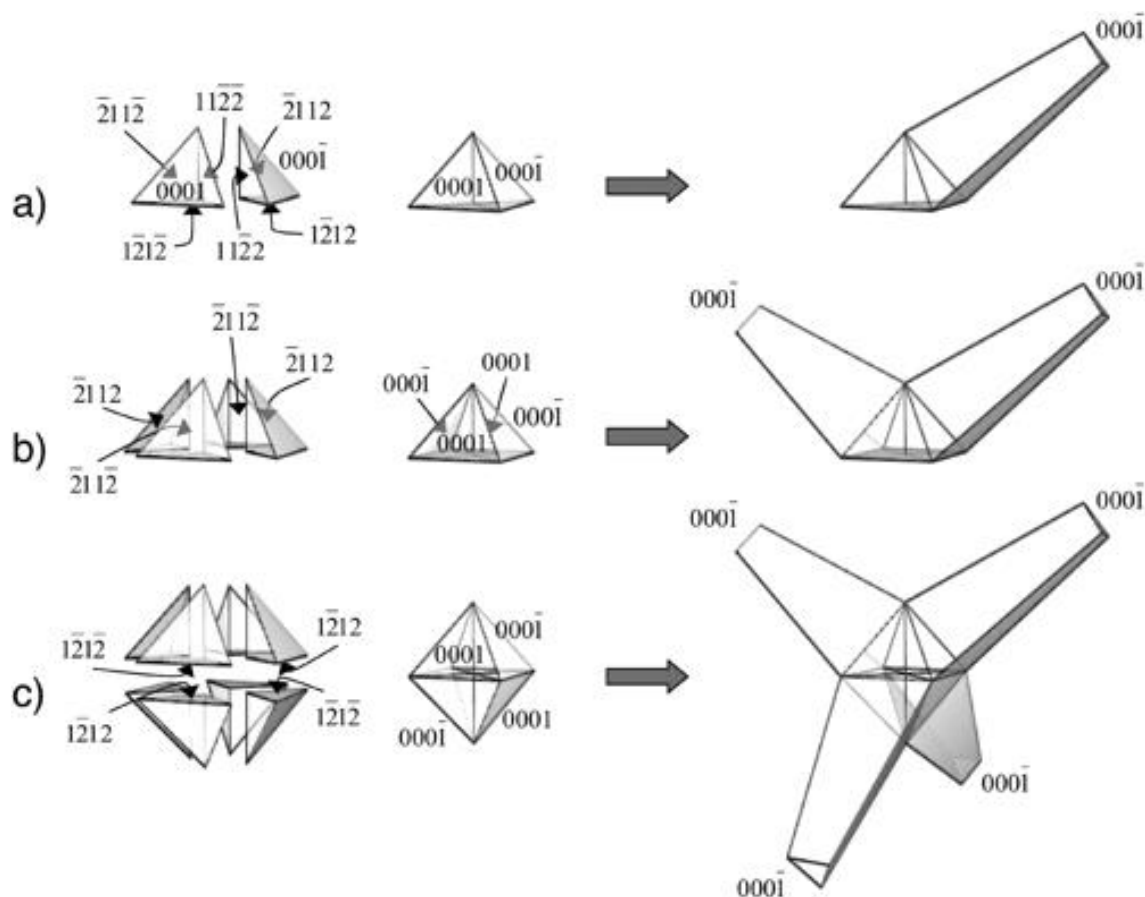


Hình 1.2. Sự tạo thành các NC có hình dạng khác nhau theo cơ chế kết dính [32].

Cơ chế thứ hai:

Cơ chế này xảy ra đối với các vi tinh thể có cấu trúc WZ. Các NC có dạng nhánh như thanh, bipod và tetrapod sẽ được tạo thành khi các vi tinh thể kết dính thành tinh thể lớn được giới hạn bởi các mặt tinh thể (0001) và $(000\bar{1})$ (Hình 1.3). Cụ thể, trong trường hợp của NC dạng TP được hình thành khi vi tinh thể kết dính thành tinh thể lớn hơn có dạng bát diện được giới hạn bởi 4 mặt tinh thể (0001) và

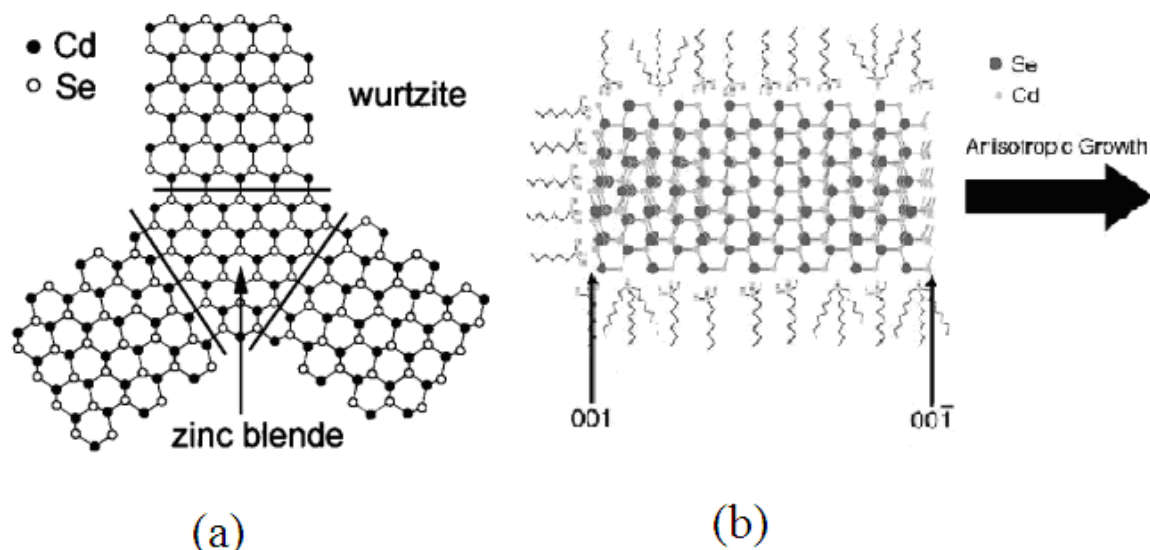
4 mặt $(000\bar{1})$. Tốc độ phát triển tinh thể rất nhanh theo hướng $[000\bar{1}]$ sẽ tạo ra 4 nhánh như có thể thấy trên Hình 1.3(c).



Hình 1.3. Cơ chế hình thành các NC có hình dạng khác nhau từ các vi tinh thể có cấu trúc WZ: (a) thanh; (b) bipod; và (c) tetrapod [5].

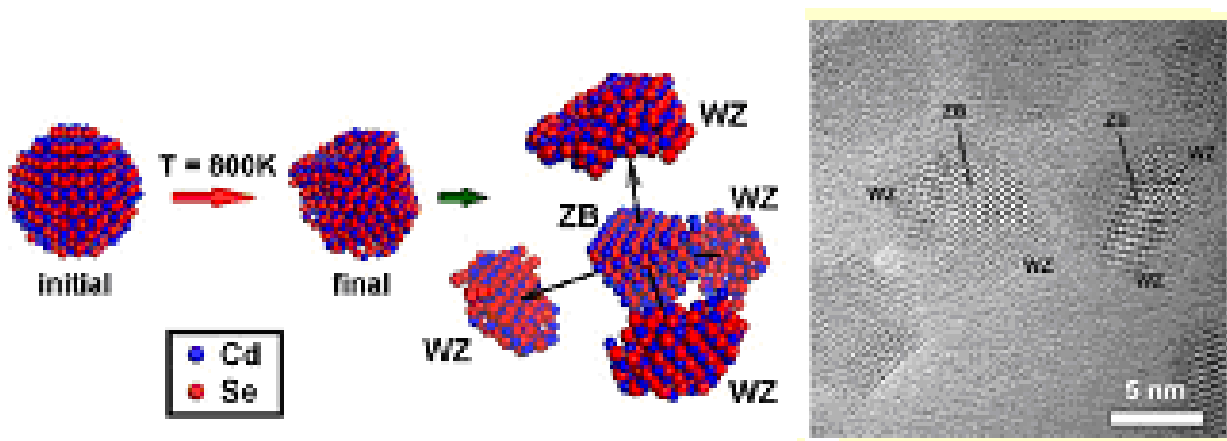
Cơ chế thứ ba:

Bằng cách điều khiển năng lượng tương đối của các bề mặt tinh thể khác nhau, có thể điều khiển được cấu trúc tinh thể và hình dạng của chúng. Sự thụ động hóa của các ligand bề mặt với NC trên mặt (001) dẫn đến tốc độ phát triển NC trên mặt $(00\bar{1})$ nhanh nhất. Do đó, nếu một cluster mọc mầm trên pha ZB, nó có thể có hình dạng tetrahedral. Sau đó, mầm này tiếp tục phát triển ưu tiên theo mặt $(00\bar{1})$, kết quả bốn thanh được hình thành trên mầm có cấu trúc ZB. Cấu trúc này được gọi là một TP (Hình 1.4(a)). Ngược lại, nếu một cluster mọc mầm trên pha WZ, kết quả mầm này sẽ phát triển dị hướng nhanh theo mặt $(00\bar{1})$ và hình thành thanh (Hình 1.4(b)).



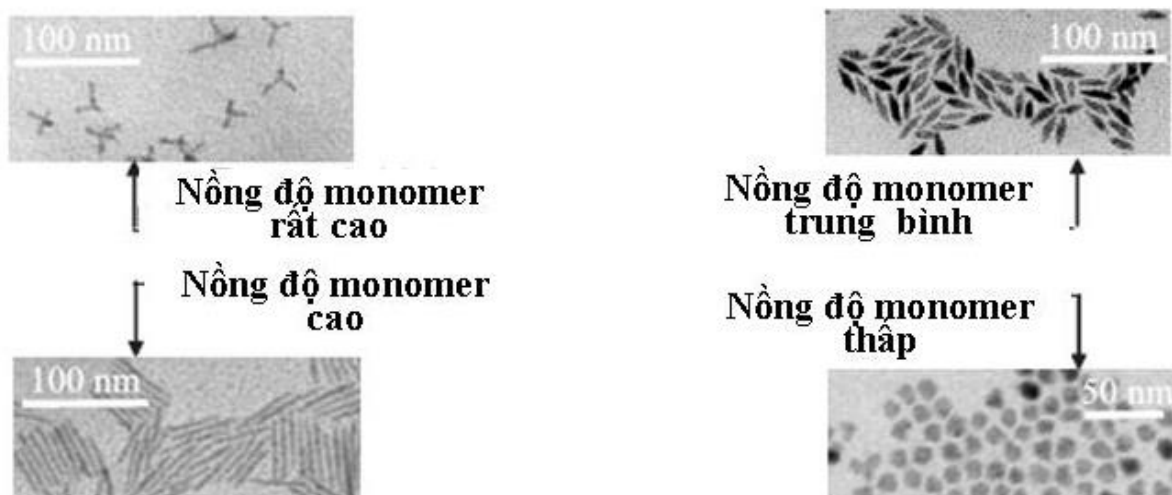
Hình 1.4. Cơ chế phát triển NC dạng TP và thanh tương ứng từ mầm có cấu trúc ZB và WZ [13].

Để làm sáng tỏ cơ chế phát triển của NC dạng TP, Fan và các cộng sự đã sử dụng phương pháp mô phỏng động học phân tử đã chứng tỏ rằng các NC dạng cầu, cấu trúc ZB có thể biến đổi thành NC dạng TP nhờ vào quá trình tăng nhiệt [30]. Đặc biệt, các miền con của cấu trúc WZ không được hình thành do cơ chế ghép mầm mà gián tiếp bởi sự hình thành các nút khuyết Cd linh động trên bốn mặt (111) của nguyên tử Cd. Điều này có nghĩa là, vùng chuyển pha từ ZB sang WZ là nguyên nhân bởi sự dịch lớp Cd bên trong bốn mặt nguyên tử (111). Như có thể thấy trên Hình 1.5, vách WZ hoàn toàn tách biệt so với lõi cấu trúc ZB và hướng về hướng $\langle 0001 \rangle$. Sự đốt nóng của của NC CdSe cấu trúc ZB chỉ ra hình dạng của TP rõ ràng với lõi cấu trúc ZB và bốn nhánh ngắn cấu trúc WZ. Chiều dài của bốn nhánh cấu trúc WZ khác nhau: một nhánh dài nhất bao gồm bốn bilayer, một nhánh ngắn nhất chỉ gồm hai lớp bilayer (bilayer được xác định bởi một cặp mặt (0001) hay (111) gần nhất). Kết quả, lõi cấu trúc ZB có dạng tetrahedral và bốn nhánh cấu trúc WZ được kết nối với bốn mặt (111) của nguyên tử Cd. Kết quả mô phỏng hoàn toàn phù hợp với thực nghiệm nhận được từ ảnh HRTEM trong quá trình tăng nhiệt của NC CdSe như được quan sát trên Hình 1.5.



Hình 1.5. Sự biến đổi NC từ QD sang TP và ảnh HRTEM tương ứng [30].

Tuy nhiên, theo cơ chế này hình dạng của NC còn phụ thuộc vào nồng độ monomer trong dung dịch phản ứng. Hình dạng NC biến đổi từ QD đến TP khi thay đổi nồng độ monomer như chỉ ra trên Hình 1.6.



Hình 1.6. Hình dạng NC phụ thuộc nồng độ monomer trong dung dịch [24].

Dựa trên ba cơ chế tạo thành các NC trình bày ở trên có thể thấy rằng đối với NC dạng TP thường liên quan đến cơ chế thứ hai và thứ ba. Để chế tạo TP, theo cơ chế thứ hai thì cần phải tạo ra các vi tinh thể có cấu trúc WZ. Tuy nhiên, xác suất ghép đồng thời bốn hoặc ba vi tinh thể có cấu trúc WZ để tạo thành lõi của TP là không cao, dẫn đến hiệu suất chế tạo NC thấp. Nhiều bằng chứng thực nghiệm sau này [6,9,17,30] đã chứng minh được cơ chế hình thành và phát triển NC dạng TP theo cơ chế thứ ba nhờ sự tách riêng được giai đoạn tạo mầm và phát triển tinh thể.

1.1.2. Công nghệ chế tạo nano tinh thể CdSe /CdS dạng cầu và tetrapod

Như trình bày phần trước có thể nhận thấy rằng, cấu trúc tinh thể của mầm CdSe đóng vai trò quan trọng đến quá trình phát triển của NC CdSe/CdS. Trong phần này sẽ trình bày ảnh hưởng của các thông số công nghệ đến cấu trúc tinh thể của mầm CdSe và các kết quả nghiên cứu công nghệ chế tạo NC CdSe/CdS có dạng cầu và TP.

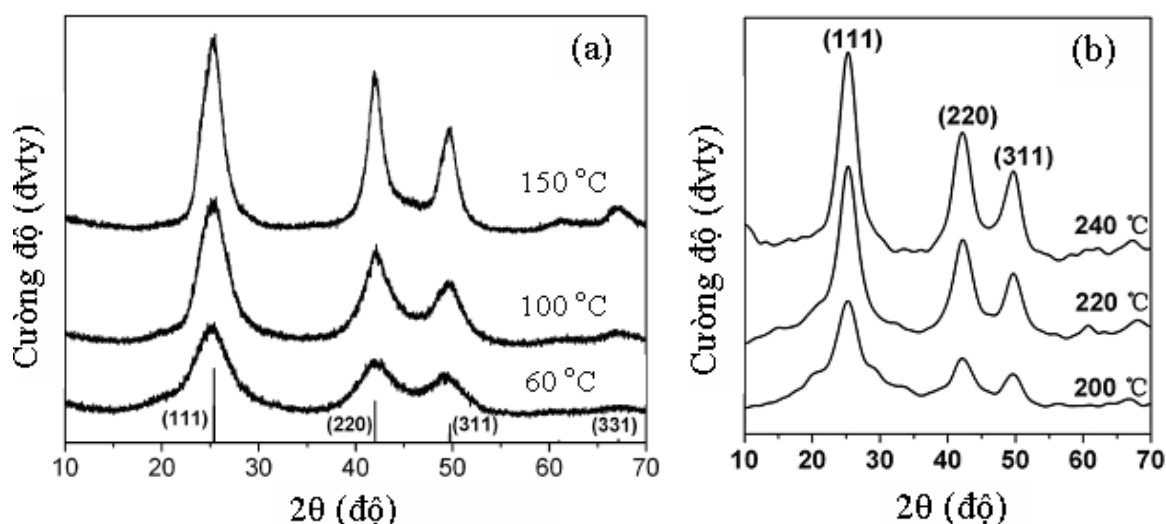
1.1.2.1. Ảnh hưởng của điều kiện chế tạo đến cấu trúc tinh thể CdSe

Tùy thuộc vào hệ phản ứng lựa chọn, các thông số công nghệ như nhiệt độ phản ứng, dung môi phản ứng, loại ligand, ...vv ảnh hưởng rất khác nhau đến cấu trúc tinh thể của mầm và quá trình phát triển tinh thể.

a. Nhiệt độ phản ứng

Đối với vật liệu bán dẫn CdSe dạng khối thì cấu trúc WZ là pha bền về mặt nhiệt động học. Do đó, các mầm NC CdSe có cấu trúc WZ thường được tạo thành như đối với vật liệu khối. Tuy nhiên, sự tạo thành NC CdSe có cấu trúc giả bền ZB cũng đã nhận được trong thực tế. Nói chung, việc tổng hợp tại nhiệt độ thấp thường tạo ra cấu trúc ZB, trong khi đó nhiệt độ phản ứng cao sinh ra cấu trúc WZ.

Trên Hình 1.7 trình bày giản đồ nhiễu xạ tia X của các NC CdSe chế tạo tại các nhiệt độ phản ứng khác nhau 60, 100, 150, 200, 220, 240°C [18,33].



Hình 1.7. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các NC CdSe có cấu trúc ZB tại nhiệt độ phản ứng khác nhau [18,33].