

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

ĐÀO MẠNH HUY

**CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT QUANG CỦA
NANO TINH THỂ BÁN DẪN CdS PHA TẠP Cu**

LUẬN VĂN THẠC SĨ VẬT LÝ

THÁI NGUYÊN, NĂM 2018

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

ĐÀO MẠNH HUY

**CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT QUANG CỦA
NANO TINH THỂ BÁN DẪN CdS PHA TẠP Cu**

**CHUYÊN NGÀNH: QUANG HỌC
MÃ SỐ: 8 44 01 10**

Cán bộ hướng dẫn khoa học: TS. Phạm Minh Tân

THÁI NGUYÊN, NĂM 2018

LỜI CẢM ƠN

Đầu tiên, cho phép em được gửi lời cảm ơn chân thành và sâu sắc tới TS. Phạm Minh Tân là người đã trực tiếp hướng dẫn khoa học, thầy đã luôn định hướng kịp thời và tạo điều kiện thuận lợi nhất để em hoàn thành đề tài nghiên cứu này. Em xin cảm ơn TS. Nguyễn Xuân Ca, các thầy cô đã 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 An Dương – Hải Phòng 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.

Luận văn được hỗ trợ một phần kinh phí từ đề tài nghiên cứu của trường Đại học Kỹ thuật Công nghiệp Thái Nguyên (mã số T2018-B01).

Xin trân trọng cảm ơn!

Hải Phòng, ngày 05 tháng 11 năm 2018

Học viên

Đào Mạnh Huy

MỤC LỤC

LỜI CẢM ƠN	i
MỤC LỤC.....	ii
DANH MỤC CÁC KÍ HIỆU VÀ CÁC CHỮ VIẾT TẮT	iv
DANH MỤC HÌNH ẢNH	v
DANH MỤC BẢNG.....	vii
MỞ ĐẦU.....	1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN VỀ CÔNG NGHỆ CHẾ TẠO VÀ TÍNH CHẤT QUANG CỦA NANOTINH THỂ BÁN DẪN PHA TẠP	3
1.1. Sự giam giữ lượng tử đối với hạt tải trong các nano tinh thể	3
1.2. Các dịch chuyển quang trong nano tinh thể bán dẫn.	5
1.3. Công nghệ chế tạo của nano tinh thể bán dẫn.....	6
1.4. Chế tạo và tính chất quang của các NC bán dẫn pha tạp	10
1.5. Tính chất quang của nano tinh thể CdS:Cu.....	14
1.6. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến tính chất quang	19
CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM	22
2.1. Chế tạo nano tinh thể CdS:Cu	22
2.2. Các phương pháp khảo sát đặc trưng của vật liệu	24
2.2.1. Hiển vi điện tử truyền qua (TEM)	24
2.2.2. Nhiễu xạ tia X (XRD)	25
2.2.3. Phổ quang huỳnh quang (PL)	26
2.2.4. Phổ hấp thụ quang học (Abs).....	28
2.2.5. Phép đo thời gian sống huỳnh quang(huỳnh quang phân giải thời gian)	29
CHƯƠNG 3. CHẾ TẠO VÀ TÍNH CHẤT QUANG CỦA CÁC NANO TINH THỂ CdS PHA TẠP Cu.....	32
3.1. Ảnh hưởng của thời gian chế tạo đến tính chất quang của CdS:Cu	32
3.2. Ảnh hưởng của nồng độ pha tạp Cu đến tính quang của các NC CdS	36

3.3. Thời gian sống huỳnh quang. Chứng minh phát xạ tạp	37
3.4. Cấu trúc của các nano tinh thể CdS và CdS:Cu.....	40
3.5. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến tính chất quang của các nano tinh thể CdS và CdS pha tạp Cu.....	41
3.5.1. Năng lượng và cường độ phát xạ.....	42
3.5.2. Độ rộng bán phổ.....	44
KẾT LUẬN	46
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	47

DANH MỤC CÁC KÍ HIỆU VÀ CÁC CHỮ VIẾT TẮT

θ	Góc therta
T	Nhiệt độ
S	Lưu huỳnh
Cd	Cadmium
E_g	Năng lượng vùng cấm
nm	Nano mét
N_2	Khí Nitơ
ML	Đơn lớp
PL	Huỳnh quang
SA	Acid Stearic
Zn	Kẽm
Cu	Đồng
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
ZnS	Zinc Sulfide
S^{2-}	Ion S^{2-}
CdSe	Cadmium Selenide
Cd^{2+}	Ion Cd^{2+}
Cu^{2+}	Ion Cu^{2+}
Mn^{2+}	Ion Mn^{2+}
Zn^{2+}	Ion Zn^{2+}
ZnSe	Zinc Selenide
FWHM	Độ rộng bán phổ
PMT	Ống nhân quang điện
KLCT	Kim loại chuyển tiếp
PLQY	Hiệu suất lượng tử

DANH MỤC 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 .	4
Hình 1.2. Phổ hấp thụ và phổ PL của các NC CdTe có kích thước khác nhau	4
Hình 1.3. Các chuyển dời quang học giữa các mức năng lượng lượng tử hóa của điện tử và lỗ trống trong NC bán dẫn	5
Hình 1.4. Sự thay đổi của độ quá bão hòa như một hàm của thời gian	7
Hình 1.5. Sự phụ thuộc của ΔG vào kích thước của hạt	8
Hình 1.6. là ảnh mô tả giai đoạn tạo mầm và phát triển cho sự chế tạo các NC phân bố kích thước hẹp trong khuôn khổ của mô hình La Mer.	9
Hình 1.7. Sự phụ thuộc của tốc độ phát triển hạt theo tỉ số r/r^*	9
Hình 1.8. Phổ PL nhận được đối với các quá trình pha tạp khác nhau: (a) Đưa tạp chất vào các tiền chất của vật liệu nền; (b) Đưa tạp chất vào trước giai đoạn tạo mầm NC nền; và (c) Đưa tạp chất vào lớp vỏ của NC bán dẫn có cấu trúc lõi/vỏ. Tất cả các phổ PL được đo khi sử dụng bước sóng kích thích 350 nm.	11
Hình 1.9. Phổ hấp thụ và phổ PL của các NC pha tạp khác nhau.	12
Hình 1.10. (a) Phổ hấp thụ, (b) phổ PL của các NC $\text{Cu:Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S/ZnS}$ với các tỷ lệ Zn/Cd khác nhau	12
Hình 1.11 . Sơ đồ tách mức năng lượng của Cu^{2+} trong trường tinh thể	14
Hình 1.12. Sơ đồ biểu diễn các NC CdS và CdS pha tạp Cu. Các chấm đỏ là Cu	14
Hình 1.13. Khoảng phát xạ của các NC bán dẫn pha tạp Cu	15
Hình 1.14. Vị trí mức năng lượng của ion Cu trong nền ZnS và CdS	16
Hình 1.15. Vị trí mức năng lượng của ion Cu trong nền CdS	16

Hình 1.16. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các NC CdS pha tạp Cu với các nồng độ khác nhau.....	18
Hình 1.17. Phổ hấp thụ và huỳnh quang của các NC CdS:Cu với các kích thước khác nhau	19
Hình 2.1. Hệ chế tạo các NC CdS và CdS:Cu.....	23
Hình 2.2. Sơ đồ quy trình chế tạo NC CdS:Cu	24
Hình 2.3. Sơ đồ nguyên lý của kính hiển vi điện tử truyền qua.....	25
Hình 2.5. Cấu hình chi tiết của máy phổ kế huỳnh quang Cary Eclipse.....	27
Hình 2.6. Sơ đồ nguyên lý của hệ đo hấp thụ UV-Vis hai chùm tia.....	29
Hình 3.1. Phổ hấp thụ (a) và PL (b) của các NC CdS:Cu 1% theo thời gian phản ứng	32
Hình 3.2. Ảnh TEM của các NC CdS:Cu 1% tại các thời gian phản ứng a) 1 phút, b) 3 phút, c) 20 phút, d) 60 phút.....	33
Hình 3.3. Vị trí đỉnh PL, PL FWHM của phát xạ nền (a) và vị trí đỉnh PL, cường độ huỳnh quang của phát xạ tạp (b) của các NC CdS pha tạp Cu theo thời gian phản ứng.....	35
Hình 3.4. Phổ PL của các NC CdS pha tạp Cu (a) và sự thay đổi của cường độ phát xạ và đỉnh huỳnh quang với các nồng độ Cu thay đổi từ 0-20% (b). Thời gian chế tạo của tất cả các mẫu là 60 phút.	37
Hình 3.5. Phổ PL phân giải thời gian của của các NC CdS và CdS: Cu 3%. Đường liền nét là kết quả làm khớp giữa số liệu thực nghiệm và phương trình 3.1	38
Hình 3.6. Giản đồ nhiễu xạ tia X của NC CdS:Cu với các tỷ lệ 0%, 3% và 10%, thời gian phản ứng là 60 phút.....	40
Hình 3.7. Sự phụ thuộc phổ PL của các mẫu CdS và CdS:Cu 1% (chế tạo ở thời gian 60 phút) khi nhiệt độ thay đổi từ 15-300K	42
Hình 3.8. (a) Sự phụ thuộc của năng lượng phát xạ huỳnh quang và (b) cường độ phát xạ tích phân của các mẫu CdS và CdS:Cu 1% khi nhiệt độ thay đổi từ	

15-300K. Đường số 1 (màu đen) là của mẫu CdS. Đường số 2 (màu đỏ) là phát xạ phía bước sóng ngắn của mẫu CdS:Cu 1%. Đường số 3 (màu xanh) là phát xạ phía bước sóng dài của mẫu CdS:Cu 1%. Đường liền nét được làm khớp với biểu thức Varshni. 43

Hình 3.9. Sự phụ thuộc của PL FWHM của các mẫu CdS và CdS:Cu 1% theo nhiệt độ (a), Kết quả làm khớp số liệu thực nghiệm với phương trình 1.9 của mẫu CdS (b)..... 45

DANH MỤC BẢNG

Bảng 3.1: Các hằng số thu được bằng việc làm khớp phổ PL phân giải thời gian của các nano tinh thể CdS và CdS pha tạp Cu 3%..... 39

Bảng 3.2: Hằng số mạng thay đổi theo tỷ lệ Cu pha tạp 41

MỞ ĐẦU

Trong thập niên vừa qua, công nghệ nano đã có những ảnh hưởng rất lớn đối với các lĩnh vực khoa học kỹ thuật hay ứng dụng trong các lĩnh vực sản xuất và công nghệ như điện tử, sinh học, y tế... [1-4]. Hiện nay ứng dụng của công nghệ nano có mặt ở rất nhiều dụng cụ sinh hoạt, tiêu dùng hàng ngày và trong các thiết bị phục vụ cuộc sống xã hội hiện đại. Thực tế đã chứng minh tính hiệu quả vượt trội của công nghệ nano cho các ứng dụng phục vụ cuộc sống.

Thời kỳ đầu, các vật liệu quang thường là vật liệu dạng khối, do đó các hiệu ứng và tính chất quang chỉ đạt được ở những giới hạn nhất định. Khi chế tạo các vật liệu có kích thước nhỏ (cỡ nm) thì các hiệu ứng lượng tử xuất hiện và kèm theo đó là những tính chất quang khác biệt của vật liệu được hình thành. Trong các tinh thể với kích thước nanomet nổi bật lên là các nano tinh thể (NC) bán dẫn. Các NC bán dẫn thể hiện nhiều tính chất quang học thú vị như hiệu suất lượng tử cao, phổ phát xạ hẹp và bền quang..., đây chính là những vấn đề rất đáng quan tâm trong quá trình nghiên cứu, ứng dụng của các vật liệu mới. Các tính chất quang của vật liệu nano bán dẫn phụ thuộc rất nhiều vào thành phần hóa học, kích thước, hình dạng và đặc biệt là sự pha tạp chất.

Hiện nay các NC bán dẫn pha tạp kim loại chuyển tiếp như CdSe:Mn [1,2], CdS:Mn [3], CdS:Ni [4], CdSe:Cu [5], ZnSe:Cu [6], CdS:Cu [7-10] đang được quan tâm nghiên cứu rộng rãi. Khi tiến hành đưa một số tạp chất kim loại có tính chất quang điển hình vào NC bán dẫn sẽ làm thay đổi tính chất quang của NC bán dẫn theo nhiều hướng khác nhau. Các kim loại chuyển tiếp (KLCT) pha tạp vào NC bán dẫn làm thay đổi tính chất quang của bán dẫn và thay đổi cả tính chất quang vốn có của KLCT, hình thành nên các tính chất quang mới của vật liệu pha tạp, hơn nữa việc pha tạp các ion kim loại có từ tính sẽ làm cho các NC bán dẫn có đồng thời cả tính chất điện từ và quang. Chính vì vậy, các NC bán dẫn pha tạp KLCT đã và đang thu hút được sự quan tâm nghiên cứu của rất nhiều nhà khoa học trong nước và trên thế giới.