

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC

VŨ THỊ HỒNG NGÂN

**CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT QUANG
CỦA NANO TINH THỂ CdSe KHÔNG SỬ DỤNG
TRIOCTYLPHOSPHINE**

LUẬN VĂN THẠC SĨ QUANG HỌC

THÁI NGUYÊN - 2018

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC

VŨ THỊ HỒNG NGÂN

**CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT QUANG
CỦA NANO TINH THỂ CdSe KHÔNG SỬ DỤNG
TRIOCTYLPHOSPHINE**

**Ngành: Quang học
Mã số: 8440110**

LUẬN VĂN THẠC SĨ QUANG HỌC

Người hướng dẫn khoa học: TS. NGUYỄN THỊ LUYẾN

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 Luyến** 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 10 năm 2018

Học viên

Vũ Thị Hồng Ngân

MỤC LỤC

LỜI CẢM ƠN	i
MỤC LỤC	ii
DANH MỤC CÁC KÍ HIỆU VÀ CÁC CHỮ VIẾT TẮT	iv
DANH MỤC CÁC BẢNG	v
DANH MỤC CÁC BIỂU ĐỒ, SƠ ĐỒ, HÌNH VẼ	vi
MỞ ĐẦU	1
Chương 1	5
TỔNG QUAN CÔNG NGHỆ CHẾ TẠO VÀ TÍNH CHẤT QUANG CỦA NANO TINH THỂ BÁN DẪN CdSe	5
1.1. Sự giam giữ lượng tử đối với hạt tải	5
1.1.1. Biểu hiện của sự giam giữ lượng tử	5
1.1.2. Cấu trúc vùng năng lượng của bán dẫn	7
1.1.3. Các dịch chuyển quang trong nano tinh thể bán dẫn	8
1.2. Công nghệ chế tạo nano tinh thể bán dẫn	9
1.2.1. Chấm lượng tử CdSe	9
1.2.2. Ảnh hưởng của điều kiện chế tạo đến cấu trúc tinh thể	15
1.2.3. Ảnh hưởng của điều kiện chế tạo đến tính chất quang	20
1.3. Các đặc trưng phonon quang của nano tinh thể bán dẫn	22
CHƯƠNG 2	28
THỰC NGHIỆM	28
2.1. Công nghệ chế tạo	28
2.2. Các phương pháp khảo sát đặc trưng của mẫu	30
2.2.1. Hiển vi điện tử truyền qua (TEM)	30
2.2.2. Nhiễu xạ tia X (XRD)	32
2.2.3. Hấp thụ quang học	33
2.2.4. Quang huỳnh quang	34
2.2.5. Tán xạ Raman (RS)	36
CHƯƠNG 3	38
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	38
3.1. Lựa chọn dung dịch tiền chất selene không trioctylphosphine	38
3.2.1. Khảo sát hình thái của nano tinh thể CdSe	42
3.2.2. Khảo sát cấu trúc tinh thể	44

3.2.3. Khảo sát tính chất hấp thụ và quang huỳnh quang	46
3.3. Khảo sát đặc trưng phonon quang	57
KẾT LUẬN	62
TÀI LIỆU THAM KHẢO	63

DANH MỤC CÁC KÍ HIỆU VÀ CÁC CHỮ VIẾT TẮT

NC	Nano tinh thể
QD	Chấm lượng tử
TEM	Hiển vi điện tử truyền qua
PL	Quang huỳnh quang
XRD	Nhiều xạ tia X
CB	Vùng dẫn
VB	Vùng hóa trị
WZ	Wurtzite
ZB	Zincblende
OA	Axit oleic
ODE	Octadecene
TOP	Trioctylphosphine
TOPO	Trioctylphosphine oxit
HDA	Hexadecylamine
RS	Tán xạ Raman
LO	Phonon quang dọc
SO	Phonon quang bề mặt
PL FWHM	Độ rộng bán phổ huỳnh quang
PL QY	Hiệu suất lượng tử huỳnh quang
Se-ODE	Selene không trioctylphosphine

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 3.1:	Hiệu suất lượng tử và độ rộng bán phổ huỳnh quang của NC CdSe được chế tạo tại thời gian phản ứng 30 phút, nhiệt độ phản ứng 280°C, [OA] = 0,05 M khi sử dụng dung dịch tiền chất Se-ODE khuấy với thời gian khác nhau	41
Bảng 3.2.	Trình bày các thông số đường kính trung bình và nồng độ QD CdSe chế tạo tại 160°C được rút ra từ công thức (3.2) và (3.3).....	51
Bảng 3.3.	Trình bày các thông số đường kính trung bình và nồng độ QD CdSe chế tạo tại 200°C được rút ra từ công thức (3.2) và (3.3).....	51
Bảng 3.4.	Trình bày các thông số đường kính trung bình và nồng độ QD CdSe chế tạo tại 280°C được rút ra từ công thức (3.2) và (3.3).....	52
Bảng 3.5.	Các giá trị nhận được từ việc làm khớp phổ thực nghiệm với công thức lý thuyết $I(\omega)$	61

DANH MỤC CÁC BIỂU ĐỒ, SƠ ĐỒ, 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.	6
Hình 1.2.	Phổ hấp thụ và phổ PL của các QD CdSe có kích thước khác nhau.....	6
Hình 1.3.	Cấu trúc vùng của các chất bán dẫn có cấu trúc ZB và WZ	7
Hình 1.4.	Các chuyển dời quang học giữa các mức năng lượng lượng tử hóa của điện tử và lỗ trống trong NC bán dẫn.....	8
Hình 1.5.	Mô hình của La Mer về quá trình mọc mầm và phát triển NC	9
Hình 1.6.	Phổ hấp thụ và phổ PL của QD CdSe.....	10
Hình 1.7.	Phổ hấp thụ và PL của các QD CdSe tại thời gian phản ứng khác nhau, nhiệt độ phản ứng 300°C	11
Hình 1.8.	Sự phát triển theo thời gian của phổ hấp thụ của các QD CdSe chế tạo tại 300°C trong dung môi liên kết TOPO sử dụng tiền chất ban đầu là CdO	12
Hình 1.9.	Phổ hấp thụ và phổ PL của các QD CdSe tại các thời gian phản ứng khác nhau từ 5 giây đến 180 giây, trong hệ phản ứng ODE-OA-TOP	13
Hình 1.10.	(a) Phổ hấp thụ và phổ PL của QD CdSe chế tạo trực tiếp trong không khí trong dung môi ODE, (b) ảnh TEM của mẫu QD CdSe	14
Hình 1.11.	Hình ảnh dung dịch tiền chất Se-ODE khuấy trong thời gian khác nhau từ 2 giờ đến 48 giờ tại nhiệt độ 180 °C	14
Hình 1.12.	So sánh hiệu suất phản ứng chế tạo các QD CdSe theo thời gian phản ứng khi sử dụng các dung dịch tiền chất Se-ODE	

	khuấy tại các nhiệt độ, thời gian khác nhau với dung dịch tiền chất TOPSe	15
Hình 1.13.	Giản đồ nhiễu xạ tia X của các NC CdSe có cấu trúc ZB tại nhiệt độ phản ứng khác nhau	16
Hình 1.14.	Giản đồ nhiễu xạ tia X của các NC CdSe có cấu trúc WZ được chế tạo tại các nhiệt độ phản ứng khác nhau	17
Hình 1.15.	Giản đồ nhiễu xạ tia X của NC CdSe chế tạo trong dung môi liên kết TOPO có cấu trúc WZ; trong dung môi không liên kết ODE có cấu trúc ZB.....	17
Hình 1.16.	Giản đồ nhiễu xạ tia X của NC CdSe được chế tạo khi sử dụng: (A) TOPSe; (B) không TOP; (C) TMPPA-không TOP; và (D) TMPPA-TOP	19
Hình 1.17.	Giản đồ nhiễu xạ tia X của NC CdSe: (a) không sử dụng TOP, (b,c) có sử dụng TOP cho dung dịch tiền chất Se....	19
Hình 1.18.	(a) Biến thiên của [CdSe] theo thời gian với các [OA] khác nhau; (b) Biến thiên của [CdSe] _{max} và [CdSe] _∞ theo [OA], hình chèn trên phải là kích thước hạt ở thời điểm 5 giây với các [OA] khác nhau	21
Hình 1.19.	(a) Sự thay đổi của vị trí đỉnh hấp thụ exciton thứ nhất (b) sự thay đổi của [CdSe] theo thời gian phản ứng của các NC CdSe được chế tạo tại các nhiệt độ phản ứng khác nhau ..	22
Hình 1.20.	Đường cong tán sắc phonon quang và phạm vi bất định Δq của vectơ sóng, $2\delta\omega$ là phạm vi bất định tương ứng của tần số	23
Hình 1.21.	Hàm giam giữ $W(r)$ đối với các NC dạng cầu.....	23
Hình 1.22.	(a) Phổ RS của QD CdSe có kích thước 5.2 nm; (b) Phổ RS của QD CdSe thay đổi theo kích thước từ 2.5 đến 5.2 nm	26

Hình 2.1.	Sơ đồ quy trình chế tạo NC CdSe trong hệ phản ứng ODE - OA	29
Hình 2.2.	Hệ tổng hợp NC CdSe	29
Hình 2.3.	Diễn biến của nhiệt độ phản ứng theo thời gian phản ứng	29
Hình 2.4.	Sơ đồ khối của TEM	31
Hình 2.5.	Sơ đồ nguyên tắc của phép đo nhiễu xạ tia X.....	32
Hình 2.6.	Sơ đồ nguyên tắc hệ đo hấp thụ quang hai chùm tia	33
Hình 2.7.	Sơ đồ cơ chế PL	35
Hình 2.8.	Sơ đồ hệ đo quang phổ LABRAM-1B.	35
Hình 2.9.	Giản đồ năng lượng tán xạ Rayleigh và tán xạ Raman	36
Hình 3.1.	(a) Phổ hấp thụ và (b) phổ PL của NC CdSe được chế tạo tại thời gian phản ứng 30 phút, nhiệt độ phản ứng 280°C, [OA] = 0,05 M sử dụng dung dịch tiền chất Se-ODE khuấy trong thời gian khác nhau	38
Hình 3.2.	Sự phụ thuộc PL QY và PL FWHM của NC CdSe được chế tạo tại thời gian phản ứng 30 phút, nhiệt độ phản ứng 280°C, [OA] = 0,05 M khi sử dụng dung dịch tiền chất Se-ODE khuấy tại các thời gian khác nhau.....	40
Hình 3.3.	Ảnh TEM của NC CdSe được chế tạo tại nhiệt độ phản ứng 200°C, thời gian phản ứng 30 phút, [OA] = 0,05 M khi sử dụng dung dịch tiền chất Se-ODE khuấy tại 2 thời gian khác nhau: (a): 5 giờ; (b) 23 giờ.....	41
Hình 3.4.	Ảnh TEM của các NC CdSe được chế tạo tại các nhiệt độ phản ứng khác nhau: (a) 200°C; (b) 280°C và (c) 310°C; cố định [OA] = 0,05 M, thời gian phản ứng 30 phút.....	42
Hình 3.5.	Ảnh TEM của các NC CdSe được chế tạo tại các thời gian phản ứng khác nhau: (a) 0,5 phút; (b) 60 phút khi cố định tại nhiệt độ phản ứng 280°C và [OA] = 0,05 M.	43