ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
KHOA KHOA HỌC TỰ NHIÊN VÀ XÃ HỘI

MAI THỊ ĐÀO

NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT QUANG CỦA CÁC CHẤM LƯỢNG TỬ CdS VÀ CdS:Mn

D - 165
ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
KHOA KHOA HỌC TỰ NHIÊN VÀ XÃ HỘI
THƯ VIỆN

KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP ĐẠI HỌC

NGÀNH VẬT LÝ

CHUYÊN NGÀNH: Vật Lý Chất Rắn

LỚP : CỬ NHÂN LÝ K2

Cán bộ hướng dẫn: Th.S. Nguyễn Xuân Ca

THÁI NGUYÊN – 2008

LỜI CẢM ƠN

Em xin được bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc nhất của mình đến Th.s Nguyễn Xuân Ca - giảng viên Vật lý Khoa khoa học tự nhiên và xã hội, Đại học Thái Nguyên đã hết lòng hướng dẫn và giúp đỡ em hoàn thành khóa luận này.

Em cũng xin bày tỏ sự biết ơn của mình đến Bộ Giáo dục và Đào tạo, Trường Đại học Thái Nguyên, Khoa khoa học tự nhiên và xã hội, những nơi đã tạo điều kiện cho em được học tập và làm khóa luận tốt nghiệp. Nhân dịp này, em cũng xin được dành những lời cảm ơn chân thành của mình đến các thầy cô giáo của Khoa khoa học tự nhiên và xã hội, các thầy cô trong bộ môn vật lý đã cung cấp cho em những kiến thức cơ bản, giúp đỡ em nhiệt tình và tạo mọi điều kiện thuận lợi trong quá trình thực hiện khóa luận này.

Cuối cùng, tôi xin được bày tỏ sự biết ơn chân thành đến tất cả các bạn sinh viên lớp lý K2 Khoa khoa học tự nhiên và xã hội, Đại học Thái Nguyên đã luôn luôn ủng hộ, động viên, giúp đỡ và góp ý cho tôi trong suốt quá trình học tập và thực hiện khóa luận này.

Thái Nguyên, tháng 5 năm 2008

Sinh viên

Mai Thị Đào

Số hoá bởi Trung tâm Học liệu – ĐH TN *http://www.lrc-tnu.edu.vn*

MỤC LỤC

Trang

LỜI MỞ ĐẦU 1
CHƯƠNG I.TỔNG QUAN LÝ THUYẾT 3
1.1. Vài nét về chất bán dẫn 3
1.2. Các hệ bán dẫn thấp chiều 4
1.3. Các trạng thái điện tử trong chấm lượng tử bán dẫn 7
1.4. Các chế độ giam giữ trong chấm lượng tử 11
1.4.1. Chế độ giam giữ mạnh 11
1.4.2. Chế độ giam giữ trung gian 13
1.4.3. Chế độ giam giữ yếu 13
1.5. Dịch chuyển quang học trong chấm lượng tử 14
1.6. Một số cấu trúc tinh thể thường gặp 15
1.6.1. Cấu trúc mạng lục giác Wurtzte 15
1.6.2. Cấu trúc mạng lập phương đơn giản kiểu NaCl. 16
1.6.3. Cấu trúc mạng lập phương giả kẽm kiểu sphaleit 17
1.7. Cấu trúc tinh thể của chấm lượng tử CdS, CdS:Mn 17
1.8. Tính chất quang của ion Mn^{2+} 18
CHƯƠNG II.CÁC KĨ THUẬT THỰC NGHIỆM 21
2.1. Các phương pháp chế tạo mẫu 21
2.1.2. Phương pháp sol – gel 21
2.1.2. Phương pháp Micelle đảo. 22
2.2. Các phương pháp đo thực nghiệm 22
2.2.1. Quang phổ hấp thụ và phổ truyền qua 22
2.2.2. Hệ đo phổ hấp thụ 25
2.2.3. Phổ quang huỳnh quang 26
CHƯƠNG III.KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN 29
3.1.Chế tạo chấm lượng tử CdS và CdS:Mn^{2+}bằng phương phápMicelle đảo29
3.1.1.Chế tạo lõi CdS 30
3.1.2. Chế tạo lõi $Cd_{0,6}Mn_{0,4}S$ 31
3.1.3. Tạo vỏ bọc ZnS 32
3.2. Tính chất hấp thụ của các chấm lượng tử CdS 33
3.3. Tính chất hấp thụ của các chấm lượng tử CdS: Mn. 35
3.4. Phổ huỳnh quang của các chấm lượng tử CdS. 36
3.5. Phổ Huỳnh quang của các chấm lượng tử CdS: Mn^{2+}. 38
3.6. Phổ huỳnh quang của các chấm lượng tử CdS:Mn^{2+}/ZnS 40
KẾT LUẬN 43
TÀI LIỆU THAM KHẢO 45

Số hoá bởi Trung tâm Học liệu – ĐH TN *http://www.lrc-tnu.edu.vn*

LỜI MỞ ĐẦU

Lý do chọn đề tài

Bước sang thế kỷ 21, các nước trên thế giới đang tích cực nghiên cứu và chuẩn bị cho ra đời một lĩnh vực khoa học công nghệ mới mà tầm cỡ của nó được đánh giá ngang tầm với các cuộc cách mạng công nghiệp trong lịch sử, đó là công nghệ nano.

Các nano tinh thể - chấm lượng tử(QDs) là những tinh thể nhân tạo, có kích thước cỡ nano mét. Độ rộng năng lượng vùng cấm được mở rộng khi kích thước hạt nhỏ hơn bán kính Bohr, dẫn tới làm dịch đỉnh phổ hấp thụ về phía sóng xanh và làm tăng đáng kể quá trình phát quang và xúc tác quang hoá. Hiện tượng này đóng vai trò to lớn trong việc ứng dụng các hạt nano tinh thể bán dẫn vào các linh kiện quang điện tử như diod phát sáng (LEDs), laser, các linh kiện sử dụng trong viễn thông như khuyếch đại quang và dẫn sóng, trong các máy tính lượng tử (ứng dụng để làm màn hình với năng suất phân giải rất cao). Đặc biệt khả năng ứng dụng cao trong việc dánh dấu các mã vạch cũng như trong công nghệ sinh học và hiện ảnh các tế bao.

Vật liệu CdS được quan tâm nghiên cứu rộng rãi do độ rộng vùng cấm của bán dẫn khối là 2.5 eV tương ứng với vùng ánh sáng nhìn thấy, hiệu suất lượng tử cao, có khả năng điều chỉnh các đặc trưng quang học theo kích thước nên các chấm lượng tử CdS có thể đưa vào sản suất các nguồn laser mới, các thiết bị phát sáng. Để làm giảm huỳnh quang của trạng thái bề mặt do các nano tinh thể gây ra và đặc biệt là tạo ra các nano tinh thể có thể phát xạ với giải phổ từ 460 – 480 nm với phân bố kích thước tương đối hẹp thì các hạt nano tinh thể CdS, CdS:Mn^{2+} đã bọc thêm lớp vỏ ZnS [4].

Mặc dù đã có rất nhiều nghiên cứu về chấm lượng tử CdS nhưng do ảnh hưởng của điều kiện chế tạo đến chất lượng và hiệu suất phát quang của các chấm lượng tử nên đòi hỏi các nhà khoa học luôn mong muốn chế tạo ra vật

liệu ưu việt. Với mong muốn tìm hiểu lý thuyết cũng như bước đầu nghiên cứu qui trình chế tạo chấm lượng tử CdS, chúng tôi tiến hành "*tìm hiểu tính chất quang của các chấm lượng tử CdS, CdS:Mn, CdS:Mn/ZnS*". Với mục đích chế tạo và nghiên cứu các hiệu ứng lượng tử bằng các phép đo quang. Đối tượng nghiên cứu: Các chấm lượng tử CdS,CdS/ZnO, CdS:Mn, CdS:Mn/ZnS".

Nội dung và phương pháp nghiên cứu:

- Chế tạo các chấm lượng tử CdS,CdS/ZnS, CdS:Mn, CdS:Mn/ZnS bằng phương pháp micelle đảo.
- Nghiên cứu các tính chất quang của các chấm lượng tử qua phép đo phổ hấp thụ và phổ huỳnh quang.

Khóa luận gồm 3 chương:

Chương 1: Tổng quan lý thuyết

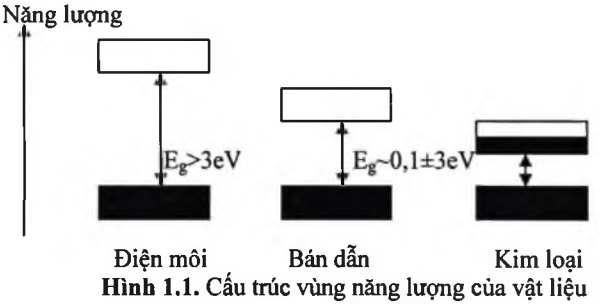
Chương 2: Các kĩ thuật thực nghiệm.

Chương 3:Tính chất quang của các nano tinh thể bán dẫn CdS, CdS:Mn

CHƯƠNG I
TỔNG QUAN LÝ THUYẾT

1.1. Vài nét về chất bán dẫn [10][11]

Vật liệu bán dẫn được nghiên cứu và ứng dụng rất nhiều trong các lĩnh vực khoa học, kĩ thuật và công nghiệp. Vật liệu bán dẫn rất đa dạng và cũng có nhiều cách để phân loại chúng. Các tính chất của các chất bán dẫn phụ thuộc trước tiên vào thành phần hoá học của chúng và sau đó là phụ thuộc vào cấu trúc vùng năng lượng. Các chất bán dẫn có thể là đơn tinh thể, đa tinh thể hoặc là các chất vô định hình. Thông thường có các chất bán dẫn thông dụng nhất như: silic, germani, hợp chất $A^{III}B^{V}$, hợp chất $A^{II}B^{VI}$ và nhiều hợp chất hữu cơ khác. Các chất bán dẫn thông dụng thường kết tinh theo mạng tinh thể lập phương tâm mặt.



Hình 1.1. Cấu trúc vùng năng lượng của vật liệu

Về tính dẫn điện, các chất bán dẫn có giá trị điện trở suất nằm trung gian giữa chất cách điện và kim loại. Điện trở suất của kim loại khoảng 10^{-8} – 10^{-6} Ωm, điện trở suất của bán dẫn trong khoảng 10^{-4} – 10^{10} Ωm (trong đó cadimi sunfua có thể có điện trở suất trong khoảng 10^{-5} – 10^{10} Ωm), các vật liệu có điện trở suất lớn hơn 10^{8} Ωm được coi là điện môi. Ngoài ra, khác với kim loại, trong một khoảng nhiệt độ xác định, điện trở của chất bán dẫn giảm khi nhiệt độ tăng.

Cấu trúc vùng năng lượng của các chất bán dẫn bao gồm vùng hoá trị bị lấp đầy hoàn toàn và vùng dẫn bị bỏ trống hoàn toàn được phân cách nhau bởi vùng cấm có độ rộng không lớn lắm và chỉ cách điện thực sự ở nhiệt độ T=0K. Ở nhiệt độ T≠0K chuyển động nhiệt trong chất rắn có thể truyền cho electron một năng lượng đủ để nó chuyển từ vùng hoá trị lên vùng dẫn và để lại các trạng thái trống trong vùng hoá trị. Dưới tác dụng của một điện trường không cần mạnh lắm, các electron trong vùng hoá trị có thể đến chiếm các trạng thái trống và tham gia vào quá trình dẫn điện. Số các trạng thái trống này trong vùng hoá trị bằng số electron trong vùng dẫn. Nhiệt độ càng tăng thì số electron và số trạng thái trống này càng tăng.

1.2. Các hệ bán dẫn thấp chiều [11]

Cấu trúc thấp chiều hình thành khi ta hạn chế không gian thành một mặt phẳng, một đường thẳng hay một điểm, tức là ta hạn chế chuyển động của các electron theo ít nhất là một hướng trong phạm vi khoảng cách cỡ bước sóng deBroglie của nó (cỡ nm).

Các nhà nghiên cứu đã chỉ ra rằng khi kích thước của vật rắn giảm xuống một cách đáng kể theo 1 chiều, 2 chiều, hoặc cả 3 chiều, các tính chất vật lý: tính chất cơ, nhiệt, điện, từ, quang có thể thay đổi một cách đột ngột. Các tính chất của nano có thể thay đổi được bằng cách điều chỉnh hình dạng và kích thước cỡ nm của chúng. Sự giảm kích thước xuống cỡ nanomét xảy ra hiệu ứng giam giữ lượng tử mà ở đó các trạng thái electron cũng như các trạng thái dao động trong hạt nano 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 hoá học nói chung của cấu trúc đó. Trong phần này, chúng ta sẽ sử dụng khái niệm giam giữ lượng tử các hạt tải điện trong vật rắn thấp chiều [11].

Đối với hệ ba chiều hay là bán dẫn khối, các electron trong vùng dẫn (và các lỗ trống trong vùng hóa trị) chuyển động tự do trong khắp tinh thể, do

lưỡng tính sóng hạt, chuyển động của các hạt tải điện có thể được mô tả bằng tổ hợp tuyến tính của các sóng phẳng trải khắp vật rắn. Năng lượng của electron tự do phụ thuộc vào vectơ sóng $\vec{k}$ theo hàm parabol và các trạng thái phân bố gần như liên tục. Mật độ trạng thái tỉ lệ với căn bậc hai của năng lượng.

$$g_{3d}(E) = \left(\frac{m^*}{\hbar^2}\right)^{1/2} \frac{\sqrt{2E}}{\pi^2} \qquad (1.1)$$

Người ta tạo ra được cấu trúc điện tử hai chiều (hay giếng thế lượng tử-quantum well) bằng cách tạo một lớp bán dẫn mỏng, phẳng, nằm kẹp giữa hai lớp bán dẫn khác có độ rộng vùng cấm lớn hơn. Các electron bị giam trong lớp mỏng ở giữa (cỡ vài lớp đơn tinh thể) và như vậy chuyển động của chúng là chuyển động hai chiều, còn sự chuyển động theo chiều thứ ba đã bị lượng tử hoá mạnh. Năng lượng ứng với hai hàm sóng riêng biệt, nói chung là khác nhau và không liên tục. Điều đó có nghĩa là năng lượng của hạt không thể nhận giá trị tùy ý, mà chỉ nhận các giá trị gián đoạn. Năng lượng của hạt là:

$$E_{nz} = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k_z^2}{8\pi^2 m}$$

Nếu thay $k_z = n_z \Delta k$ với $\Delta k_z = \pi/L_z$, ta được: $E_{nz} = \frac{\hbar^2 n_z^2}{8mL}$ (1.2)

Mật độ trạng thái theo năng lượng có dạng:

$$g_{2d}(E) = \frac{m^*}{2\hbar^2} \sum_n \Theta(E - E_n) \qquad (1.3)$$

với Θ là hàm bậc thang Heaviside.

Tiếp tục như vậy, ta có thể hình thành nên cấu trúc một chiều (quantum wire-dây lượng tử) bằng cách thu nhỏ kích thước của vật rắn theo phương y và z. Khi đó, các electron chỉ có thể chuyển động tự do theo phương x, còn chuyển động của chúng theo phương y, z bị giới hạn bởi các mặt biên của vật. Trong hệ này, các hạt tải điện có thể chuyển động tự do theo một chiều và

chiếm các trạng thái lượng tử hóa ở hai chiều còn lại. Sự phân bố năng lượng theo phương song song với trục k_z là liên tục. Trong khi đó, các trạng thái k_y, k_z bị lượng tử hóa, nhận các giá trị gián đoạn. Lúc này, năng lượng toàn phần là tổng các mức gián đoạn theo hai chiều bị giam giữ và liên tục theo chiều dài của dây[11]. Điều này dẫn đến mật độ trạng thái của hệ một chiều có dạng:

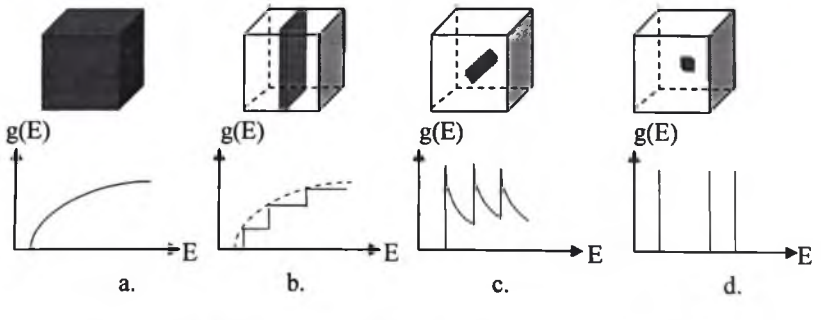
$$g_{1d}(E) = \sqrt{\frac{2m^*}{\hbar^2\pi^2}} \sum_{n_x,n_y} \frac{1}{\sqrt{E - E_{n_x,n_y}}} \Theta\left(E - E_{n_x,n_y}\right) \qquad (1.4)$$

Mật độ này rất đặc biệt vì nó phân kì khi động năng nhỏ (ở đáy các tiểu vùng n_x, n_y) và giảm khi động năng tăng.

Đối với hệ không chiều (chấm lượng tử-quantum dots) các electron bị giới hạn trong cả ba chiều và không thể chuyển động tự do. Như vậy, các mức năng lượng bị gián đoạn theo cả ba chiều trong không gian. Với một hệ lý tưởng mật độ trạng thái là tổng của các hàm delta:

$$g_{0d}(E) = 2 \sum_{n_x,n_y,n_z} \delta\left(E - E_{n_x,n_y,n_z}\right) \qquad (1.5)$$

Các cấu trúc thấp chiều có nhiều tính chất mới lạ so với cấu trúc thông thường, cả về tính chất quang, điện cũng như mật độ trạng thái.



Hình 1.2. Mật độ trạng thái theo năng lượng trong các hệ lượng tử với số chiều khác nhau:
a. Hệ ba chiều (bán dẫn khối); b. Hệ hai chiều (giếng lượng tử);
c. Hệ một chiều (dây lượng tử); c. Hệ không chiều (chấm lượng tử).

1.3. Các trạng thái điện tử trong chấm lượng tử bán dẫn

Một chấm lượng tử thường được miêu tả như là một nguyên tử nhân tạo bởi vì điện tử bị giam giữ về mặt chiều thì giống như là trong một nguyên tử và có các trạng thái năng lượng gián đoạn. Gần đây, đã có nhiều nỗ lực được tiến hành để có thể chế tạo ra các chấm lượng tử với các hình dạng hình học khác nhau, để có thể khống chế được hàng rào thế giam giữ các điện tử (và các lỗ trống) (Williamson, 2002). Các mức năng lượng gián đoạn sinh ra các phổ hấp thụ, các phổ phát xạ hẹp và nhọn đối với các chấm lượng tử, thậm chí ngay tại nhiệt độ phòng. Tuy nhiên, cũng cần phải lưu ý rằng điều này là lý tưởng, và các phổ do dịch chuyển quang học cũng bị mở rộng đồng nhất và bất đồng nhất. Do tỷ lệ lớn giữa thể tích và diện tích bề mặt của các nguyên tử của các chấm lượng tử, nên các chấm lượng tử còn biểu lộ các hiện tượng liên quan đến bề mặt.

Các chấm lượng tử thường được miêu tả theo ngôn ngữ của mức độ giam giữ. Chế độ giam giữ mạnh được xác định cho trường hợp khi kích thước của chấm lượng tử nhỏ hơn bán kính Bohr exciton (a_B). Khi này, sự phân chia năng lượng giữa các vùng (sub-bands) là sự biến đổi các mức của các điện tử và các lỗ trống được lượng tử hoá lớn hơn là năng lượng liên kết exciton. Bởi thế, các điện tử và các lỗ trống thì thường được biểu diễn bằng các trạng thái năng lượng của các vùng sub-bands của chúng.

Khi kích thước của chấm lượng tử tăng, sự phân chia năng lượng giữa các vùng sub-bands trở nên so sánh được một cách hiển nhiên với năng lượng liên kết exciton. Đây là trường hợp của chế độ giam giữ yếu, khi kích thước của chấm lượng tử lớn hơn bán kính Bohr exciton. Năng lượng liên kết điện tử - lỗ trống trong trường hợp này gần như là trong bán dẫn khối.

Để bắt đầu xem xét về một vài tính chất của các hạt lượng tử thì cần xem xét các điện tử trong tinh thể, ở đây, cần nhớ lại bài toán từ cơ lượng tử