

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

VIỆT NAM

VIỆN KHOA HỌC VẬT LIỆU



PHẠM THỊ THỦY

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ MỘT SỐ CƠ CHẾ
KÍCH THÍCH VÀ CHUYỂN HOÁ NĂNG LƯỢNG
TRONG VẬT LIỆU BÁN DẪN HỢP CHẤT III-P
CẤU TRÚC NANO**

Chuyên ngành : Vật liệu Quang học,
Quang điện tử và Quang tử
Mã số : 62 44 50 05

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT LIỆU

Người hướng dẫn khoa học:

- 1. GS. TS. Nguyễn Quang Liêm**
- 2. PGS. TS. Bùi Huy**

Hà Nội - 2013

MỞ ĐẦU

Từ đầu những năm 1990 trở lại đây, vật liệu bán dẫn kích thước nano mét, đặc biệt là các tinh thể nano được tập trung nghiên cứu vì tính chất lý thú liên quan tới tỉ lệ lớn của diện tích bề mặt lớn so với thể tích và hiệu ứng giam hãm lượng tử các hạt tải điện (điện tử và lỗ trống) khi kích thước của vật liệu nhỏ so sánh được với bán kính Bohr của exciton trong vật liệu khối tương ứng. Hơn nữa, hệ quả trực tiếp từ các tính chất trên cho khả năng ứng dụng của chúng trong chế tạo linh kiện quang điện tử, trong kỹ thuật chiếu sáng với hiệu suất phát quang cao, trong đánh dấu huỳnh quang y-sinh,... Trong khoảng hơn hai thập kỷ qua, nhiều thành tựu nghiên cứu đã đạt được cả về mặt nghiên cứu tổng hợp vật liệu, tính chất quang điện tử và ứng dụng của các chấm lượng tử bán dẫn (tức là các tinh thể nano mà trong đó có hiệu ứng giam hãm lượng tử các hạt tải điện) trên cơ sở hợp chất II-VI như CdSe và CdTe và cấu trúc lõi/vỏ như CdSe/ZnS, CdSe/ZnSe/ZnS, CdTe/CdS. Nhiều loại chấm lượng tử bán dẫn hợp chất II-VI đã được nghiên cứu chế tạo, đạt hiệu suất phát huỳnh quang cao (~30-85%) trong vùng khả kiến, trải trong vùng phổ xanh-đỏ phụ thuộc vào kích thước hạt [5, 7, 17, 20, 23, 25-27, 29, 31, 39, 41, 51, 52, 54, 56, 62, 73-76, 79-81, 89-91, 97, 104, 109, 122, 123]. Ở đây, các lớp vỏ ZnS, ZnSe, CdS có độ rộng vùng cấm lớn hơn bán dẫn lõi, vừa tạo hiệu ứng giam giữ hạt tải điện trong lõi vừa trung hoà các trạng thái bề mặt, làm tăng đáng kể hiệu suất lượng tử huỳnh quang của chấm lượng tử lõi. Những ứng dụng của chấm lượng tử bán dẫn hợp chất II-VI nói trên gặp phải vấn đề là chúng được cấu thành từ những nguyên tử có độc tính như Cd, Se và Te. Do đó, vật liệu bán dẫn hợp chất ít độc hơn như CuInS₂, InP đã và đang được lựa chọn nghiên cứu ở nhiều phòng thí nghiệm trên thế giới, nhằm mục đích thay thế trong các ứng dụng đánh dấu huỳnh quang y-sinh [24, 48, 50, 92, 94-96, 98, 99, 115]. Thực tế, vật liệu bán dẫn hợp chất III-V với

nguyên tố nhóm V là N như Ga(In)N đã được nghiên cứu nhiều, kỹ lưỡng cả về công nghệ chế tạo vật liệu và tính chất, cũng như công nghệ chế tạo linh kiện đi-ốt phát quang (LED) và đang được sử dụng rộng rãi. Trong khi đó, GaP (một hợp chất bán dẫn III-V với nguyên tố nhóm V là P) đã từng là vật liệu cơ bản để chế tạo LED phát ánh sáng đỏ trong những năm trước 1990, trên cơ sở chuyển tiếp p-n, trong đó loại n được tạo bởi sự pha tạp S hoặc Te vào vật liệu nền GaP và loại p được tạo bởi sự pha tạp Zn [21, 35, 77, 88, 119]. InP là một bán dẫn có vùng cấm 1,27 eV tương ứng vùng phổ hồng ngoại. Ở cấu trúc chấm lượng tử, bán dẫn InP là một đại biểu khác của họ bán dẫn hợp chất III-V(P) được quan tâm nghiên cứu nhằm có được chất đánh dấu huỳnh quang y-sinh không độc, phát huỳnh quang vùng phổ khả kiến. Thực tế, các nano tinh thể GaP và InP rất khó chế tạo bằng phương pháp hoá so với CdTe và CdSe, do chúng được cấu trúc trên cơ sở giàu liên kết cộng hoá trị, với các tiền chất không hoạt động bằng tiền chất tương ứng của Cd và Se/Te như trong bán dẫn II-VI. Điều này có thể thấy rõ qua số lượng không nhiều các công trình khoa học đã công bố trên các tạp chí quốc tế. Một dạng cấu trúc nano khác của vật liệu GaP cũng đang được quan tâm nghiên cứu là GaP xốp. Phương pháp ăn mòn điện hoá được lựa chọn để chế tạo các GaP xốp với ưu điểm dễ thực hiện và chế tạo được mẫu nghiên cứu. GaP cũng đang được nghiên cứu với vai trò là vật liệu vỏ trong hệ vật liệu chấm lượng tử InP/GaP/ZnS. Lớp vỏ GaP tạo hiệu ứng giam giữ hạt tải và hạn chế mất mát hạt tải trên các bề mặt, làm tăng đáng kể cường độ huỳnh quang của lõi với hiệu suất huỳnh quang lên tới 85%. Hệ vật liệu này đã được ứng dụng trong chế tạo điốt phát quang ánh sáng trắng (white QDs – LEDs) [43]. Vật liệu GaP xốp có triển vọng ứng dụng trong nhiều lĩnh vực. Chẳng hạn, trong lĩnh vực quang học như chế tạo các bộ lọc quang, gương Bragg, bộ nhân tần

[45, 101, 110]; trong công nghệ sinh học như sử dụng cấu trúc xoắn làm nơi cư trú của các tế bào sống [18].

Tương tác giữa ánh sáng với vật liệu (light material interaction) là một lĩnh vực nghiên cứu khoa học quan trọng, cần được hiểu rõ để có thể chế tạo được các linh kiện quang điện tử cũng như những ứng dụng liên quan tới ánh sáng. Về bản chất, cần nghiên cứu các quá trình chuyển hoá năng lượng khi photon tới (kích thích) được vật liệu hấp thụ, sinh ra các hạt tải nóng (với động năng) tương tác với các phonon để đạt trạng thái cân bằng nhiệt động rồi sau đó là sự chuyển hoá tiếp tục thành ánh sáng huỳnh quang (phát ra photon thứ cấp) và một phần biến đổi thành nhiệt làm nóng mạng tinh thể. Có thể nghiên cứu các quá trình quang-điện tử của chất bán dẫn liên quan mật thiết với các cơ chế kích thích và cơ chế chuyển hoá năng lượng xảy ra bên trong chất bán dẫn. Cơ chế kích thích cũng như cơ chế chuyển hoá năng lượng không chỉ phụ thuộc vào bản thân vật liệu (cấu trúc tinh thể, kích thước hạt, loại khuyết tật...) mà còn phụ thuộc vào trường bên ngoài như mật độ kích thích quang, nhiệt độ mẫu... Do đó, việc nghiên cứu tính chất quang của vật liệu trong mối liên hệ với cơ chế kích thích và truyền năng lượng của hạt tải điện không chỉ góp phần đem lại sự hiểu biết về vật liệu, mà còn có ý nghĩa quan trọng là cơ sở để phát triển nghiên cứu công nghệ, hiện thực hoá khả năng ứng dụng đa dạng của vật liệu. Tuy nhiên, các công bố về chuyển dời điện tử, cơ chế kích thích cũng như chuyển hoá năng lượng của các hạt tải điện xảy ra trong các tinh thể nano InP, GaP còn chưa nhiều [99, 105]. Do vậy, "**Nghiên cứu chế tạo và một số cơ chế kích thích và chuyển hoá năng lượng trong vật liệu bán dẫn hợp chất III-P cấu trúc nano**" đã được lựa chọn làm đề tài nghiên cứu của luận án.

Mục đích của luận án

– Nghiên cứu sự tương tác của ánh sáng với các chấm lượng tử InP/ZnS, In(Zn)P/ZnS và vật liệu xốp GaP, cơ chế chuyển hoá năng lượng từ photon kích thích sinh ra các hạt tải điện, tương tác với phonon mạng và quá trình phát huỳnh quang tiếp theo đó, các quá trình quang điện tử với chuyển dời exciton và đóng góp của các trạng thái bề mặt.

– Nhằm đạt được mục đích trên, một số nội dung nghiên cứu cụ thể sau đây đã được triển khai thực hiện:

+ Nghiên cứu chế tạo chấm lượng tử InP và InP/ZnS cấu trúc lõi/vỏ bằng phương pháp phun nóng (hot-injection) sử dụng dung môi hữu cơ có nhiệt độ sôi cao và chế tạo vật liệu GaP xốp bằng phương pháp ăn mòn điện hoá phiến tinh thể GaP;

+ Sử dụng các phương pháp ảnh vi hình thái, phân tích cấu trúc để xác định kích thước hạt, cấu trúc vật liệu, nghiên cứu ảnh hưởng của điều kiện chế tạo tới kích thước và chất lượng của vật liệu tạo thành;

+ Nghiên cứu các quá trình quang điện tử, hiệu ứng truyền năng lượng và truyền điện tích giữa các chấm lượng tử, cơ chế chuyển hoá năng lượng của các hạt tải điện sinh ra trong vật liệu do hấp thụ ánh sáng kích thích thông qua nghiên cứu tính chất quang của các chấm lượng tử InP, InP/ZnS; In(Zn)P, In(Zn)P/ZnS và GaP xốp phụ thuộc nhiệt độ và theo thời gian sau thời điểm kích thích quang (huỳnh quang phân giải thời gian).

Đối tượng nghiên cứu

- Chấm lượng tử bán dẫn InP, InP/ZnS và In(Zn)P, In(Zn)P/ZnS
- Tinh thể GaP khối và GaP xốp

Phương pháp nghiên cứu

Luận án được tiến hành bằng phương pháp nghiên cứu thực nghiệm. Với từng nội dung nghiên cứu, phương pháp thực nghiệm đã được lựa chọn phù hợp: Chấm lượng tử InP và InP/ZnS được chế tạo bằng phương pháp phun nóng dung môi hữu cơ có nhiệt độ sôi cao, và chế tạo vật liệu GaP xốp bằng phương pháp ăn mòn điện hoá phiên tinh thể GaP. Sau khi chế tạo được vật liệu, vi hình thái và cấu trúc vật liệu được khảo sát bằng phương pháp ghi ảnh SEM, TEM, ghi giản đồ nhiễu xạ tia X và phổ tán xạ Raman. Tính chất quang của vật liệu được nghiên cứu bằng một số phương pháp quang phổ: hấp thụ, huỳnh quang và kích thích huỳnh quang, đặc biệt là sử dụng phương pháp huỳnh quang phân giải thời gian và huỳnh quang phụ thuộc nhiệt độ.

Bố cục và nội dung của luận án

Luận án bao gồm 137 trang với 2 bảng, 68 hình vẽ và đồ thị. Ngoài phần Mở đầu trình bày ý nghĩa và lý do lựa chọn vấn đề nghiên cứu và Kết luận về những kết quả đã đạt được cũng như một số vấn đề có thể nghiên cứu tiếp tục, luận án được cấu trúc trong 5 Chương:

Chương 1 trình bày tổng quan về vật liệu bán dẫn hợp chất III-V và tính chất quang của chúng. Dẫn chứng minh họa được lấy trên các đối tượng như InP, InP/ZnS; In(Zn)P, In(Zn)P/ZnS và GaP xốp. Những vấn đề khoa học được đề cập trong chương này là cơ sở để so sánh và giải thích trong phần kết quả của luận án.

Chương 2 trình bày các phương pháp thực nghiệm sử dụng trong luận án, trong đó mô tả các phương pháp chế tạo vật liệu (phương pháp phun nóng, gia nhiệt sử dụng dung môi hữu cơ có nhiệt độ sôi cao và phương pháp ăn mòn điện hoá), nghiên cứu vi hình thái (bằng ghi ảnh SEM, TEM) và cấu trúc (ghi giản đồ nhiễu xạ tia X, phổ tán xạ Raman). Các quá trình quang điện tử

trong vật liệu được nghiên cứu bằng các phương pháp quang phổ hấp thụ và huỳnh quang.

Chương 3 trình bày công nghệ chế tạo và các kết quả nghiên cứu về vi hình thái và cấu trúc của chấm lượng tử InP, InP/ZnS; In(Zn)P, In(Zn)P/ZnS và GaP xốp.

Chương 4 trình bày các kết quả nghiên cứu về các quá trình quang điện tử trong chấm lượng tử InP, InP/ZnS và In(Zn)P, In(Zn)P/ZnS. Hiệu ứng giam giữ lượng tử thể hiện qua việc mở rộng độ rộng vùng cấm năng lượng khi kích thước chấm lượng tử giảm, được chứng minh từ phổ hấp thụ và phổ huỳnh quang thông qua nghiên cứu về ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian ủ mẫu tới kích thước của chúng. Hiệu ứng thụ động hóa các trạng thái bề mặt và tăng cường giam giữ hạt tải điện trong chấm lượng tử lõi được thể hiện qua việc tăng đáng kể hiệu suất huỳnh quang khi chấm lượng tử lõi được bọc lớp vỏ phù hợp. Huỳnh quang phụ thuộc nhiệt độ mẫu cho thấy sự tương tác của phonon với các hạt tải điện sinh ra do kích thích quang vật liệu.

Chương 5 trình bày các kết quả nghiên cứu tính chất quang của GaP xốp. Các kết quả nghiên cứu sự phụ thuộc tính chất quang vào điều kiện công nghệ chế tạo mẫu cho thấy hình thái học của mẫu và tỉ lệ về cường độ giữa hai vùng của phổ huỳnh quang gần bờ vùng và huỳnh quang do tái hợp cặp đônô-axépto chịu ảnh hưởng của các điều kiện chế tạo mẫu. Kết quả nghiên cứu huỳnh quang phụ thuộc nhiệt độ chứng tỏ tính chất quang của các nano tinh thể GaP xốp cũng bị ảnh hưởng của các vi trường tinh thể gây ra bởi các dao động mạng giống như trong tinh thể khối. Chương này cũng trình bày về sự giảm cường độ huỳnh quang theo thời gian già hoá, mà nguyên nhân có thể là do sự thay đổi trạng thái trên bề mặt mẫu.

Ở cuối luận án, danh sách những công trình đã công bố liên quan và danh mục các tài liệu tham khảo đã được liệt kê.

Luận án được thực hiện chủ yếu tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Một số mẫu chấm lượng tử bán dẫn hợp kim In(Zn)P, In(Zn)P/ZnS được chế tạo tại Phòng thí nghiệm Điện tử lai hữu cơ phân tử LEMOH, Trung tâm năng lượng nguyên tử CEA, Grenoble, Cộng hoà Pháp.

CHƯƠNG 1

TỔNG QUAN VỀ VẬT LIỆU BÁN DẪN HỢP CHẤT III-V VÀ TÍNH CHẤT QUANG CỦA CHÚNG

1.1. Vật liệu bán dẫn hợp chất III-V

Như đã nói ở phần Mở đầu, chấm lượng tử bán dẫn hợp chất II-VI được nghiên cứu mạnh mẽ và một số kết quả nghiên cứu đã làm sáng tỏ các quá trình quang-điện tạo cơ sở cho việc triển khai ứng dụng. Tuy nhiên, các hệ vật liệu trên đều chứa Cd- nguyên tố được xem là độc hại khi tích tụ trong cơ thể con người. Vì vậy, các lĩnh vực ứng dụng các chấm lượng tử phát quang chứa Cd bị hạn chế, đặc biệt với việc sử dụng để đánh dấu huỳnh quang trong các đối tượng y-sinh. Do vậy, nhằm tìm kiếm vật liệu không chứa Cd nhưng có thể phát quang hiệu suất cao trong vùng phổ khả kiến với đỉnh phổ điều chỉnh được theo yêu cầu và kích thước vật liệu trong vùng nano mét (để có thể sử dụng trong đánh dấu huỳnh quang trên đối tượng y-sinh), một số phòng thí nghiệm trên thế giới đang tích cực nghiên cứu hệ vật liệu bán dẫn hợp chất III-V như InP, GaP. Hơn nữa họ vật liệu bán dẫn này có liên kết cộng hóa trị và bán kính Bohr exciton lớn hơn họ vật liệu bán dẫn II-VI. Do đó, hiệu ứng giam hãm lượng tử thể hiện rất rõ và làm cho chúng trở thành những hợp chất được nghiên cứu nhiều khi kích thước trong vùng nano mét. Trong đó, InP là vật liệu thu hút được nhiều sự quan tâm, chú ý do có bán kính Bohr exciton lớn 11,3 nm và độ rộng vùng cấm trực tiếp 1,27 eV phát huỳnh quang trong vùng phổ khả kiến trải từ xanh lam đến hồng ngoại gần. Do đó, các chấm lượng tử InP có triển vọng trong một số ứng dụng như đánh dấu trong y-sinh [85, 113], chế tạo các LED [36, 40, 114], pin mặt trời [64] và laser lượng tử [84]. Chấm lượng tử bán dẫn InP đã được chế tạo thành công bằng nhiều phương pháp hoá học khác nhau, có thể kể một số công nghệ điển hình như phương pháp

dùng dung môi liên kết (coordinating solvent) TOPO/TOP (trioctylphosphine oxide/trioctylphosphine). Nhưng với phương pháp này thời gian phản ứng kéo dài vài ngày [32, 60, 67]. Gần đây, một xu hướng mới trong việc chế tạo các nano tinh thể InP đã được đề xuất, phản ứng được thực hiện trong dung môi không liên kết (non-coordinating solvent) như ODE (1-octadecene) [49, 50, 71, 95, 98, 99]. ODE có nhiệt độ nóng chảy tương đối thấp (20°C), là chất lỏng ở nhiệt độ phòng, nhiệt độ sôi khá cao (320°C), giá thành rẻ, ít độc hại, ít gây phản ứng với các tiền chất và khả năng hòa tan tốt với nhiều hợp chất ở nhiệt độ cao. Trong phương pháp này, các chất hoạt động bề mặt đã được sử dụng một cách hợp lý với các tiền chất thành phần để có thể điều khiển kích thước và sự phân bố kích thước của các tinh thể nano/chấm lượng tử bán dẫn. Cả hai loại dung môi trên đều có nhiệt độ sôi cao nên đòi hỏi nhiệt độ phản ứng cao để chế tạo các nano tinh thể. Xie đã thực hiện một cách khác chế tạo các nano tinh thể có chất lượng tốt ở nhiệt độ thấp $80\text{-}160^{\circ}\text{C}$, dùng indium chloride và phốt pho vàng hoặc trắng với sự có mặt của tác nhân khử KBH_4 [16, 69]. Mặc dù có khá nhiều phương pháp chế tạo thành công các nano tinh thể InP nhưng bản thân các chấm lượng tử InP phát huỳnh quang yếu do tồn tại trên trạng thái bề mặt những kênh tiêu tán năng lượng không phát quang. Để làm tăng đáng kể hiệu suất huỳnh quang của vật liệu, người ta sử dụng loại vật liệu có cấu trúc tương tự nhưng có năng lượng vùng cấm lớn hơn như ZnS để có tác dụng như một lớp vỏ bọc bảo vệ. Dựa trên một số kết quả nghiên cứu đã trình bày ở trên về công nghệ chế tạo các chấm lượng tử bán dẫn InP, chúng tôi đã triển khai chế tạo chấm lượng tử InP, lõi InP/vỏ ZnS bằng phương pháp phun nóng trong dung môi nhiệt độ sôi cao ODE. Kết quả nghiên cứu công nghệ chế tạo và tính chất quang của các chấm lượng tử này sẽ được trình bày chi tiết trong Chương 3 và Chương 4.