

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KH & CN VIỆT NAM

VIỆN KHOA HỌC VẬT LIỆU

NGUYỄN THỊ MINH THỦY

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ TÍNH CHẤT QUANG
CỦA CHẤM LƯỢNG TỬ BÁN DẪN HỢP CHẤT
BA NGUYÊN TỐ I-III-VI₂ (CuInS₂)**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT LIỆU

HÀ NỘI - 2014

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KH & CN VIỆT NAM

VIỆN KHOA HỌC VẬT LIỆU

NGUYỄN THỊ MINH THỦY

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ TÍNH CHẤT QUANG
CỦA CHẤM LƯỢNG TỬ BÁN DẪN HỢP CHẤT
BA NGUYÊN TỐ I-III-VI₂ (CuInS₂)**

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. VŨ DOÃN MIÊN**

HÀ NỘI- 2014

LỜI CẢM ƠN

Lời đầu tiên, tôi xin bày tỏ lòng kính trọng và biết ơn sâu sắc tới hai người thầy hướng dẫn là GS. TS. Nguyễn Quang Liêm và PGS. TS. Vũ Doãn Miên, những người thầy đã định hướng cho tôi trong tư duy khoa học, tận tình chỉ bảo và tạo rất nhiều thuận lợi cho tôi trong suốt quá trình thực hiện luận án.

Tôi xin chân thành cảm ơn các cán bộ và nghiên cứu sinh phòng Vật liệu Quang điện tử (TS. Trần Thị Kim Chi, TS. Ứng Thị Diệu Thúy, ThS Trần Thị Thương Huyền, CN Lê Văn Long, TS Phạm Thị Thủy, ...) - những người đã luôn giúp đỡ, khích lệ, động viên tôi trong suốt thời gian làm luận án.

Tôi xin chân thành cảm ơn các cán bộ Phòng Thí nghiệm Trọng điểm Quốc gia về vật liệu và linh kiện điện tử, Viện Khoa học vật liệu đã giúp tôi thực hiện phép đo ảnh vi hình thái, phổ nhiễu xạ tia X và phổ tán xạ Raman....

Tôi xin trân trọng cảm ơn Bộ phận Đào tạo sau đại học, Viện Khoa học Vật liệu, đã tạo điều kiện thuận lợi cho tôi làm luận án nghiên cứu sinh.

Tôi xin gửi lời cảm ơn tới các cán bộ, giảng viên, đặc biệt là Ban lãnh đạo khoa Giáo dục THCS và Ban lãnh đạo Trường Đại học Sư phạm, Đại học Thái Nguyên đã động viên, tạo điều kiện thuận lợi cho tôi để tôi thực hiện tốt luận án.

Tôi xin trân trọng cảm ơn Bộ Giáo dục và Đào tạo, Viện Khoa học vật liệu, đã tạo điều kiện thuận lợi cho tôi làm luận án nghiên cứu sinh.

Nhân dịp này tôi xin dành những tình cảm sâu sắc nhất tới những người thân trong gia đình: Mẹ, anh, chị, em đã chia sẻ những khó khăn, thông cảm và động viên, hỗ trợ tôi.

Cuối cùng tôi xin dành những tình cảm đặc biệt và biết ơn của mình tới chồng và các con, bằng tình yêu, sự cảm thông, quan tâm và chia sẻ, đã cho tôi nghị lực, tạo động lực cho tôi thực hiện thành công luận án.

Hà Nội, ngày tháng năm 2014

Tác giả,

Nguyễn Thị Minh Thủy

Lời cam đoan

Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của riêng tôi dưới sự hướng dẫn của GS. TS. Nguyễn Quang Liêm và PGS. TS. Vũ Doãn Miên. Các số liệu và kết quả trong luận án là trung thực và chưa được ai công bố trong bất cứ công trình nào khác.

Tác giả luận án

Nguyễn Thị Minh Thủy

MỤC LỤC

Danh mục các chữ viết tắt và ký hiệu

Danh mục các bảng

Danh mục các hình vẽ

MỞ ĐẦU	1
Chương 1: Tổng quan về vật liệu nanô và bán dẫn hợp chất I-III-VI₂ cấu trúc nanô	6
1.1. Một số hiệu ứng đặc biệt của vật liệu nanô	6
1.1.1. Hiệu ứng giam giữ lượng tử	6
1.1.2. Hiệu ứng bề mặt	10
1.2. Tính chất quang của vật liệu bán dẫn cấu trúc nanô	12
1.2.1. Tính chất hấp thụ	13
1.2.2. Tính chất phát quang	16
1.2.2.1. Một số cơ chế phát quang	16
1.2.2.2. Tính chất phát quang phụ thuộc nhiệt độ	18
1.3. Vật liệu bán dẫn hợp chất 3 nguyên I-III-VI ₂ cấu trúc nanô	19
Kết luận chương 1	27
Chương 2: Các phương pháp thực nghiệm sử dụng trong luận án	29
2.1. Phương pháp chế tạo chấm lượng tử	29
2.1.1. Động học quá trình tạo mầm	30
2.1.2. Động học quá trình phát triển tinh thể	33
2.1.3. Phương pháp phun nóng (hot-injection)	35
2.1.4. Phương pháp gia nhiệt (heating-up)	36
2.1.5. Phương pháp thủy nhiệt (hydrothermal)	37
2.2. Một số phương pháp nghiên cứu vi hình thái và cấu trúc của vật liệu	38
2.2.1. Phương pháp nghiên cứu vi hình thái	38
2.2.1.1. Kính hiển vi điện tử quét (SEM)	38
2.2.1.2. Kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM)	39
2.2.2. Phương pháp nghiên cứu cấu trúc	40

2.2.2.1.	Phương pháp nhiễu xạ tia X	40
2.2.2.2.	Phương pháp phổ tán xạ Raman	42
2.3.	Một số phương pháp nghiên cứu tính chất quang của vật liệu	44
2.3.1.	Phương pháp phổ hấp thụ	44
2.3.2.	Phương pháp phổ huỳnh quang	45
2.3.2.1.	Phương pháp phổ huỳnh quang dừng	46
2.3.2.2.	Phương pháp phổ huỳnh quang phân giải thời gian	47
	Kết luận chương 2	48
	Chương 3: Công nghệ chế tạo, vi hình thái và cấu trúc của chấm lượng tử	50
	CuInS₂, CuIn(Zn)S₂ và CuInS₂/ZnS	
3.1.	Chấm lượng tử CuInS ₂ và CuInS ₂ /ZnS cấu trúc lõi/vỏ	50
3.1.1.	Chế tạo chấm lượng tử CuInS ₂ và lõi CuInS ₂ / vỏ ZnS	50
3.1.1.1.	Chế tạo chấm lượng tử CuInS ₂ lõi bằng phương pháp gia nhiệt	50
3.1.1.2.	Chế tạo chấm lượng tử CuInS ₂ lõi bằng phương pháp phun nóng	57
3.1.1.3.	Chế tạo chấm lượng tử CuInS ₂ bằng phương pháp thủy nhiệt	58
3.1.1.4.	Bọc vỏ các chấm lượng tử CuInS ₂ với ZnS	62
3.1.2.	Ảnh vi hình thái và cấu trúc của chấm lượng tử CuInS ₂ và CuInS ₂ /ZnS	66
3.1.2.1.	Ảnh vi hình thái của chấm lượng tử CuInS ₂ và CuInS ₂ /ZnS	66
3.1.2.2.	Cấu trúc của chấm lượng tử CuInS ₂ và CuInS ₂ /ZnS	68
3.2.	Chấm lượng tử bán dẫn hợp chất CuIn(Zn)S ₂ và CuIn(Zn)S ₂ /ZnS	74
3.2.1.	Chế tạo các chấm lượng tử hợp chất CuIn(Zn)S ₂ và CuIn(Zn)S ₂ /ZnS	74
3.2.1.1.	Chế tạo các chấm lượng tử hợp chất CuIn(Zn)S ₂ lõi	74
3.2.1.2.	Bọc vỏ ZnS cho chấm lượng tử hợp chất CuIn(Zn)S ₂	76
3.2.1.3.	Chế tạo các chấm lượng tử CuIn(Zn)S ₂ và CuIn(Zn)S ₂ /ZnS trong môi trường nước	76
3.2.2.	Ảnh vi hình thái và cấu trúc của chấm lượng tử hợp chất CuIn(Zn)S ₂	78
3.2.2.1.	Ảnh vi hình thái của chấm lượng tử hợp chất CuIn(Zn)S ₂	78
3.2.2.2.	Cấu trúc của chấm lượng tử hợp chất CuIn(Zn)S ₂	80

3.3. Chấm lượng tử hợp chất CuIn(Al)S_2	82
3.3.1. Chế tạo các chấm lượng tử hợp chất CuIn(Al)S_2	82
3.3.2. Cấu trúc của các chấm lượng tử hợp chất CuIn(Al)S_2	85
Kết luận chương 3	86
Chương 4: Tính chất quang của chấm lượng tử CuInS_2 và CuIn(Zn)S_2	87
4.1. Hiệu ứng giam giữ lượng tử	88
4.2. Ảnh hưởng của tỉ lệ các tiền chất Cu:In	94
4.3. Thụ động hoá bề mặt chấm lượng tử CuInS_2 bằng lớp vật liệu vỏ ZnS	95
4.4. Huỳnh quang do tái hợp điện tử-lỗ trống ở các cặp đônô-axépto	99
4.5. Vai trò của Zn trong sự hình thành và phát triển các chấm lượng tử lõi hợp chất CuIn(Zn)S_2	104
4.6. Vai trò của Al trong sự điều chỉnh năng lượng vùng cấm và năng lượng tái hợp phát quang trong chấm lượng tử CuIn(Al)S_2	110
4.7. Tính chất hấp thụ và huỳnh quang phụ thuộc nhiệt độ của chấm lượng tử CuIn(Zn)S_2	112
4.8. Sự truyền năng lượng giữa các chấm lượng tử lõi hợp chất CuIn(Zn)S_2	117
Kết luận chương 4	119
KẾT LUẬN	121
DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ	123
TÀI LIỆU THAM KHẢO	124

DANH MỤC CÁC BẢNG

STT		Trang
1	Bảng 1.1 <i>Số nguyên tử và năng lượng bề mặt của hạt nano cấu tạo từ nguyên tử giống nhau</i>	11
2	Bảng 1.2. <i>Tính chất huỳnh quang của các tinh thể nano thuộc nhóm II-VI và I-III-VI [32]</i>	24
3	Bảng 3.1 <i>Các mode dao động đặc trưng của CIS (CIS chế tạo trong diesel)</i>	74
4	Bảng 3.2 <i>Các mode dao động đặc trưng của CIS và CIZS (Cu:In:S = 0,8:1:2; In/MPA = 1/70; tạo mầm ở nhiệt độ phòng; thời gian và nhiệt độ phát triển tinh thể 60 phút, 120 °C</i>	82
5	Bảng 4.1 <i>Đỉnh hấp thụ, huỳnh quang của chấm lượng tử CIZS chế tạo trong diesel theo tỉ lệ phân tử Zn:(Cu+In)</i>	106

DANH MỤC HÌNH VẼ

STT		Trang
1	Hình 1.1 <i>Cấu trúc vùng năng lượng của tinh thể khối, chấm lượng tử và phân tử</i>	7
2	Hình 1.2 <i>Mật độ trạng thái của điện tử tự do trong các hệ bán dẫn khối 3D, giếng lượng tử 2D, dây lượng tử 1D và chấm lượng tử 0D</i>	8
3	Hình 1.3 <i>Một số chuyển dời điện tử trong hấp thụ quang: 1- Hấp thụ riêng; 2-Hấp thụ exciton; 3a, 3b- Hấp thụ bởi các hạt tải điện tự do; 4a, 4b- Hấp thụ tạp chất - vùng gần; 4c, 4d- Hấp thụ tạp chất - vùng xa; 5- Hấp thụ giữa các tạp chất</i>	14
4	Hình 1.4 <i>Các dạng chuyển mức vùng-vùng trong bán dẫn</i>	15
5	Hình 1.5 <i>Các quá trình hấp thụ và phát quang trong tinh thể</i>	17
6	Hình 1.6 <i>Cấu trúc và năng lượng vùng cấm của họ bán dẫn hợp chất 3 nguyên I-III-VI₂</i>	20
7	Hình 1.7 <i>Cấu trúc mạng lập phương của ZnS (a) và mạng tinh thể CuInS₂ (b)</i>	21
8	Hình 1.8 <i>Một số hình ảnh ứng dụng của chấm lượng tử CIS trong đánh dấu huỳnh quang (a), chiếu sáng (b) và trong chế tạo pin mặt trời (c)</i>	23
9	Hình 1.9 <i>Phổ hấp thụ và huỳnh quang của các chấm lượng tử CIS chế tạo trong dung môi ODE (hình trên) và chấm lượng tử CIZS được chế tạo theo tỉ lệ Cu:Zn trong dung môi ODE.</i>	25
10	Hình 1.10 <i>Phổ huỳnh quang của chấm lượng tử CIS và CIS/ZnS</i>	26
11	Hình 2.1 <i>Sự thay đổi của nồng độ quá bão hòa theo thời gian t</i>	31
12	Hình 2.2 <i>Một số kết quả mô phỏng của quá trình mọc mầm và phát triển của các nano tinh thể. Nồng độ hạt và độ quá bão hòa theo thời gian (a). Sự phát triển theo thời gian của nồng độ hạt với các độ quá bão hòa khác nhau (b), nhiệt độ (c), và năng lượng tự do bề mặt (d). Các hình chèn (b-</i>	