

**ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM**

PHÙNG VĂN VŨNG

**CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT QUANG
CỦA CÁC HẠT NANO TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC/CITRATE
TRÊN CƠ SỞ CÁC CHẤT BÁN DẪN CdSe VÀ CdS**

Chuyên ngành: Vật lý chất rắn

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Người hướng dẫn khoa học: PGS.TS Chu Việt Hà

Thái Nguyên- Năm 2017

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của tôi, các số và tài liệu trích dẫn có nguồn gốc rõ ràng. Kết quả trong luận văn chưa được công bố trong bất cứ công trình nghiên cứu khoa học nào khác, nếu có gì sai tôi xin hoàn toàn chịu trách nhiệm.

Thái Nguyên, tháng 4 năm 2017

Tác giả luận văn

Phùng Văn Vững

Xác nhận
của trưởng khoa chuyên môn

Xác nhận
của người hướng dẫn khoa học

PGS.TS. Chu Việt Hà

LỜI CẢM ƠN

Em xin bày tỏ lòng cảm ơn sâu sắc tới cô giáo PGS.TS Chu Việt Hà và cô giáo PGS.TS Vũ Thị Kim Liên đã tận tình hướng dẫn và tạo điều kiện thuận lợi trong suốt quá trình thực hiện luận văn này.

Em xin gửi lời cảm ơn tới Ban Giám Hiệu nhà trường, Ban chủ nhiệm khoa Vật lý – Trường Đại học Sư phạm Thái Nguyên đã tạo điều kiện thuận lợi giúp em hoàn thành luận văn này.

Tôi xin cảm ơn học viên Ngô Văn Hoàng đã nhiệt tình giúp đỡ tôi trong quá trình thực hiện luận văn này.

Thái Nguyên, tháng 02 năm 2017

Học viên

Phùng Văn Vững

MỤC LỤC

| | |
|--|-----------|
| Trang bìa phụ | |
| Lời cam đoan..... | i |
| Lời cảm ơn..... | ii |
| Mục lục..... | iii |
| Danh mục bảng..... | iv |
| Danh mục hình | v |
| MỞ ĐẦU | 1 |
| 1. Lí do chọn đề tài | 1 |
| 2. Mục tiêu nghiên cứu | 5 |
| 3. Phương pháp nghiên cứu | 5 |
| 4. Nội dung nghiên cứu | 5 |
| Chương 1. TỔNG QUAN LÝ THUYẾT VÀ CÁC VẤN ĐỀ LIÊN QUAN..... | 6 |
| 1.1. Các mức năng lượng của hạt tải trong hạt nano chấm lượng tử..... | 7 |
| 1.1.1. Sự giam giữ lượng tử..... | 7 |
| 1.1.2. Các mức năng lượng của hạt tải trong chấm lượng tử | 9 |
| 1.2. Các tính chất quang lý của các hạt nano chấm lượng tử | 13 |
| 1.2.1. Phổ hấp thụ của các chấm lượng tử..... | 13 |
| 1.2.2. Phổ huỳnh quang của các chấm lượng tử..... | 14 |
| 1.2.3. Thời gian sống phát quang, hiệu suất lượng tử và độ bền quang của các chấm lượng tử | 15 |
| 1.2.4. Sự nhấp nháy của các chấm lượng tử..... | 16 |
| 1.3. Độ độc hại của các chấm lượng tử..... | 17 |
| 1.4. Một số phương pháp chế tạo các hạt nano bán dẫn | 18 |
| 1.4.1 Phương pháp sol- gel..... | 18 |
| 1.4.2. Nano tinh thể trong zeolite, màng thủy tinh, bán dẫn composite. | 19 |
| 1.4.3. Các nano tinh thể chế tạo trong dung dịch hữu cơ và polyme (hay các nano tinh thể chế tạo bằng phương pháp hóa ướt)..... | 19 |
| 1.4.4. Chế tạo các hạt nano bán dẫn phân tán trong môi trường nước | 22 |
| Chương 2. THỰC NGHIỆM | 25 |
| 2.1. Thực nghiệm chế tạo các mẫu hạt nano bán dẫn trong môi trường nước/citrate ... | 26 |

| | |
|---|-----------|
| 2.1.1. Chế tạo các chấm lượng tử CdSe/CdS | 26 |
| 2.1.2. Chế tạo các chấm lượng tử CdS/ZnS | 29 |
| 2.2. Các phương pháp khảo sát tính chất của mẫu. | 30 |
| 2.2.1. Kính hiển vi điện tử truyền qua | 30 |
| 2.2.1. Phép đo phổ hấp thụ | 32 |
| 2.2.3. Phép đo phổ huỳnh quang | 34 |
| Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN | 37 |
| 3.1. Kết quả chế tạo và các tính chất của các hạt nano chấm lượng tử CdSe/CdS | 37 |
| 3.1.1. Kết quả chế tạo các hạt nano chấm lượng tử CdSe/CdS | 37 |
| 3.1.2. Phổ hấp thụ của các chấm lượng tử CdSe, CdSe/CdS và đánh giá kích thước của các chấm lượng tử CdSe qua phổ hấp thụ | 38 |
| 3.1.3. Phổ huỳnh quang của các chấm lượng tử CdSe và CdSe/CdS | 42 |
| 3.1.4. Khảo sát độ bền quang của các hạt nano CdSe/CdS | 48 |
| 3.2. Kết quả chế tạo và các tính chất của các hạt nano chấm lượng tử CdS/ZnS | 49 |
| 3.2.1. Kết quả chế tạo các hạt nano chấm lượng tử CdS/ZnS | 49 |
| 3.2.2. Phổ hấp thụ của các chấm lượng tử CdS và CdS/ZnS | 49 |
| 3.2.2. Phổ huỳnh quang của các chấm lượng tử CdS và CdS/ZnS | 51 |
| KẾT LUẬN | 55 |
| TÀI LIỆU THAM KHẢO | 56 |

DANH MỤC BẢNG

| | |
|---|----|
| Bảng 2.1 Lượng hóa chất tương ứng chế tạo các hạt nano CdSe/CdS theo tỷ lệ w..... | 28 |
| Bảng 2.2. Lượng hóa chất ứng chế tạo các hạt nano CdS/ZnS..... | 30 |
| Bảng 3.1. Bán kính lõi CdSe theo thời gian nuôi mẫu..... | 40 |
| Bảng 3.2. Bán kính lõi CdSe của các chấm lượng tử CdSe/CdS với các tỉ lệ w khác nhau..... | 41 |
| Bảng 3.3. Phát xạ huỳnh quang của các chấm lượng tử CdSe/CdS với các tỉ lệ w khác nhau..... | 46 |
| Bảng 3.4. Bán kính lõi CdS của các chấm lượng tử CdS/ZnS với các tỉ lệ w khác nhau..... | 51 |

DANH MỤC HÌNH

| | |
|---|----|
| Hình 1.1. Exciton trong bán dẫn [23] | 8 |
| Hình 1.2. Mô tả hộp thế cầu có bờ thế vô hạn..... | 9 |
| Hình 1.3. Các chuyển dời quang cho phép giữa các trạng thái của điện tử và lỗ trống được lượng tử hóa trong trường hợp khử suy biến [2, 5]..... | 13 |
| Hình 1.4. Các chuyển dời quang được phép trong chấm lượng tử bán dẫn theo mô hình cặp điện tử - lỗ trống [2, 5]..... | 13 |
| Hình 1.5. Phổ hấp thụ của các chấm lượng tử CdS, CdSe và CdTe ở cùng kích thước ~3 nm [6]. | 14 |
| Hình 1.6. Phổ hấp thụ của các chấm lượng tử CdSe với các kích thước khác nhau từ 1,2 nm (12 Å) đến 11,5 nm (115 Å) [6]. | 14 |
| Hình 1.7. Minh họa sự phát xạ của các chấm lượng tử CdSe phụ thuộc vào kích thước hạt[21]. | 15 |
| Hình 1.8. Chấm lượng tử có cấu trúc lõi-vỏ và minh họa cấu trúc vùng năng lượng trong chấm lượng tử cấu trúc lõi- vỏ | 16 |
| Hình 1.9. Sơ đồ minh họa 1 Micelle..... | 22 |
| Hình 1.10. Mô hình chấm lượng tử cho các ứng dụng đánh dấu sinh học [24]..... | 23 |
| Hình 1.11. Giảm đồ trình bày các phương pháp chung để thay đổi bề mặt chấm lượng tử được bảo vệ bởi các phân tử TOPO [25]..... | 24 |
| Hình 1.12. Phổ hấp thụ và huỳnh quang của các hạt nano chấm lượng tử CdSe/CdS chế tạo trực tiếp trong môi trường nước sử dụng citrate để điều khiển kích thước [19] | 25 |
| Hình 2.1. Phân tử Trirodium Citrate | 26 |
| Hình 2.2. Mô hình chấm lượng tử mong muốn chế tạo trong môi trường nước/citrate. 26 | |
| Hình 2.3 Sơ đồ chế tạo hạt nano CdSe trong nước | 28 |
| Hình 2.4. Sơ đồ chế tạo các hạt nano CdSe/CdS trong nước | 28 |
| Hình 2.5. Sơ đồ quy trình chế tạo các hạt nano CdS/ZnS | 30 |
| Hình 2.6. Sơ đồ khối kính hiển vi điện tử truyền qua TEM..... | 31 |
| Hình 2.7. Ảnh chụp kính hiển vi điện tử truyền qua JEM1010(JEOL) | 31 |
| Hình 2.8. Sơ đồ hệ đo hấp thụ quang UV-Vis..... | 33 |
| Hình 2.9. Sơ đồ chuyển dời quang học của các phân tử chất phát quang | 34 |
| Hình 2.10. Sơ đồ khối của phép đo quang huỳnh quang..... | 35 |
| Hình 2.11. Cấu hình hệ đo huỳnh quang..... | 36 |
| Hình 2.12. Ảnh chụp hệ đo huỳnh quang nhãn hiệu FS 920 tại phòng thí nghiệm Quang học và Quang phổ – Khoa vật lí, Đại học Sư phạm – Đại học Thái Nguyên..... | 36 |

| | |
|--|----|
| Hình 3.1. Ảnh chụp các mẫu dung dịch chấm lượng tử CdSe/CdS dưới ánh sáng đèn tử ngoại phát xạ các màu từ phải sang trái là từ màu đỏ - cam đến xanh dương tương ứng với các giá trị w giảm dần là 5; 3; 2,5; 2, 1,5, và 1 | 37 |
| Hình 3.2. Ảnh TEM của một mẫu chấm lượng tử CdSe/CdS $w = 2$ | 37 |
| Hình 3.3. Phổ hấp thụ của các chấm lượng tử CdSe và CdSe/CdS với cùng một kích thước lõi CdSe được chế tạo với tỷ lệ $w = 1$ | 38 |
| Hình 3.4. Phổ hấp thụ của các chấm lượng tử CdSe và CdSe/CdS với cùng một kích thước lõi CdSe được chế tạo với tỷ lệ $w = 2$ | 38 |
| Hình 3.5. Phổ hấp thụ của các hạt nano CdSe được chế tạo với tỷ lệ $w = 1$ và thời gian nuôi mẫu khác nhau..... | 39 |
| Hình 3.6. Phổ hấp thụ của các chấm lượng tử CdSe/CdS với tỷ lệ w khác nhau | 41 |
| Hình 3.7. Đồ thị sự phụ thuộc của độ rộng vùng cấm và bán kính của các hạt nano CdSe vào nồng độ chất bẫy citrate | 42 |
| Hình 3.8. Phổ huỳnh quang của các chấm lượng tử CdSe và CdSe/CdS với cùng một lõi CdSe được chế tạo với tỷ lệ $w = 1$ | 43 |
| Hình 3.9. Phổ huỳnh quang của các chấm lượng tử CdSe và CdSe/CdS với cùng một lõi CdSe được chế tạo với tỷ lệ $w = 2$ | 43 |
| Hình 3.10. Phổ huỳnh quang của các hạt nano CdSe được chế tạo với tỷ lệ $w = 1$ và thời gian nuôi mẫu khác nhau..... | 44 |
| Hình 3.11. Phổ huỳnh quang chuẩn hóa của các hạt nano CdSe được chế tạo với tỷ lệ $w = 1$ và thời gian nuôi mẫu khác nhau..... | 44 |
| Hình 3.12. Phổ huỳnh quang của các chấm lượng tử CdSe/CdS với các tỷ lệ w là 1; 1,5; 2; 2,5; 3 và 5 dưới bước sóng kích thích 480 nm ở nhiệt độ phòng..... | 45 |
| Hình 3.13. Phổ huỳnh quang chuẩn hóa của các chấm lượng tử CdSe/CdS với các tỷ lệ w là 1; 1,5; 2; 2,5; 3 và 5 dưới bước sóng kích thích 480 nm ở nhiệt độ phòng..... | 46 |
| Hình 3.14. Đồ thị sự phụ thuộc của bước sóng của cực đại phát xạ huỳnh quang và bán kính của các hạt nano CdSe vào nồng độ chất bẫy citrate..... | 47 |
| Hình 3.15. Phổ huỳnh quang của các hạt nano CdSe/CdS được chế tạo với tỷ lệ $w = 1$, thời gian nuôi lõi CdSe là 9 giờ và thời gian nuôi vỏ CdS khác nhau | 47 |
| Hình 3.16. Sự phụ thuộc của cường độ huỳnh quang vào thời gian chiếu ánh sáng kích thích của các hạt nano CdSe/CdS..... | 48 |
| Hình 3.17. Ảnh chụp các mẫu dung dịch chấm lượng tử CdSe/CdS dưới ánh sáng đèn tử ngoại phát xạ các màu xanh tương ứng với $w=2$ và $w=5$ | 49 |
| Hình 3.18. Ảnh TEM của một mẫu chấm lượng tử CdS/ZnS $w = 5$ | 49 |
| Hình 3.19. Phổ hấp thụ của hạt nano CdS/ZnS được chế tạo với tỉ lệ $w=2$ | 50 |
| Hình 3.20. Phổ hấp thụ của hạt nano CdS/ZnS được chế tạo với tỉ lệ $w=5$ | 50 |

| | |
|---|----|
| Hình 3.21. Phổ hấp thụ của các hạt nano CdS được chế tạo với tỉ lệ $w=2$ | 52 |
| Hình 3.22. Phổ huỳnh quang của các hạt nano CdS/ZnS được chế tạo với tỉ lệ $w=2$ | 52 |
| Hình 3.23. Phổ hấp thụ của các hạt nano CdS được chế tạo với tỉ lệ $w=5$ | 53 |
| Hình 3.24. Phổ huỳnh quang của các hạt nano CdS/ZnS được chế tạo với tỉ lệ $w=5$ | 53 |
| Hình 3.25. Phổ huỳnh quang chuẩn hóa của các hạt nano CdS được chế tạo với tỷ lệ $w = 2$ và $w = 5$ | 54 |
| Hình 3.26. Phổ huỳnh quang chuẩn hóa của các hạt nano CdS/ZnS được chế tạo với tỷ lệ $w = 2$ và $w = 5$ | 54 |

MỞ ĐẦU

1. Lí do chọn đề tài

Các chất đánh dấu huỳnh quang có vai trò vô cùng quan trọng trong việc nghiên cứu những quá trình sinh học, đặc biệt những quá trình xảy ra ở bên trong tế bào, các quá trình phức tạp ở mức độ phân tử mà nếu không có các chất đánh dấu huỳnh quang thì không có cách nào để theo dõi. Bằng cách gắn các chất đánh dấu huỳnh quang vào protein và các đối tượng sinh học, dựa trên sự quan sát ánh sáng do chúng phát ra, có thể hiểu được chức năng và sự chuyển hoá của từng loại protein trong cơ thể cũng như các quá trình sinh học khác, phục vụ cho những nghiên cứu cơ bản về cơ thể sống.

Các chất đánh dấu huỳnh quang trước đây thường được sử dụng là các chất màu hữu cơ, tuy nhiên chúng có nhược điểm là độ bền quang hóa không cao, phổ hấp thụ hẹp nên không thể sử dụng các kích thích đa kênh, hơn nữa phổ phát quang rộng cho độ sắc nét của ảnh huỳnh quang không cao. Hiện nay, một trong các vật liệu nano quang là các hạt nano bán dẫn hay các chấm lượng tử đang tạo thành một loại chất đánh dấu huỳnh quang mang nhiều tính chất ưu việt do chúng có độ chói và độ bền quang cao gấp nhiều lần so với các chất màu hữu cơ. Hơn nữa tính chất quang của các hạt nano chấm lượng tử có thể được điều khiển theo kích thước và thành phần hoá học nên không khó để tạo ra các chất đánh dấu huỳnh quang với màu phát xạ như mong muốn [1-11].

Các chấm lượng tử đang được sử dụng và nghiên cứu làm chất đánh dấu huỳnh quang chủ yếu dựa trên cơ sở các chất bán dẫn CdS, CdSe, hoặc CdTe...[12-23] vì huỳnh quang của các chất này nằm trong vùng nhìn thấy. Việc sử dụng các chấm lượng tử thương phẩm ở nước ta vẫn có nhiều khó khăn do giá thành cao, hoặc do khâu bảo quản trong khi vận chuyển nên các chấm lượng tử được nhập về thường có chất lượng không tốt. Do đó, việc chế tạo và nghiên cứu các tính chất quang của các hạt nano chấm lượng tử cho ứng dụng đánh dấu huỳnh quang ở Việt nam vẫn rất cần thiết.

Các phương pháp chế tạo các chấm lượng tử phổ biến trên thế giới hiện nay là các phương pháp hóa học thường sử dụng tiền chất hữu cơ – kim loại có độ độc hại cao, và đòi hỏi phải tiêu tốn một khoản chi phí cao cho hoá chất, điều kiện và