

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ  
VIỆT NAM

VIỆN KHOA HỌC VẬT LIỆU

---❧---

LÊ BÁ HẢI

**CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT QUANG  
CỦA MỘT SỐ CẤU TRÚC LƯỢNG TỬ  
TRÊN CƠ SỞ CdSe.**

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

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT LIỆU

Hà Nội - 2010

Công trình được hoàn thành tại: Viện Khoa học Vật liệu - Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

()

Người hướng dẫn khoa học:

1. PGS. TS. Nguyễn Xuân Nghĩa
2. PGS. TS. Phạm Thu Nga

Phản biện 1:.....  
.....

Phản biện 2 .....  
.....

Phản biện 3.....  
.....

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng chấm luận án cấp nhà nước họp tại .....  
vào hồi ..... giờ..... ngày..... tháng..... năm 2010.

Có thể tìm hiểu luận án tại thư viện:

- Thư viện Quốc gia Hà Nội
- Thư viện Viện Khoa học & Công nghệ Việt Nam
- Thư viện Viện Khoa học Vật liệu

9. Le Ba Hai, Nguyen Xuan Nghia, Pham Thu Nga, Nguyen Thi Thu Trang (2009), “Temperature dependence of the photoluminescence properties of CdSe/CdS core/shell nanostructures prepared in octadecene”. *Những tiến bộ trong quang học, quang tử, quang phổ và ứng dụng*, tr. 352 – 357.
10. Le Ba Hai, Nguyen Xuan Nghia, Pham Thu Nga, Nguyen Thi Thu Trang (2009), “Influence of temperature on the phonon characteristics of CdSe/CdS core/shell nanostructures”. *Những tiến bộ trong quang học, quang tử, quang phổ và ứng dụng*, tr. 446 – 451.



## MỞ ĐẦU

Các tinh thể bán dẫn có kích thước nanomet thường được gọi là nano tinh thể (NC) bán dẫn. Chúng có những tính chất đặc biệt so với tinh thể khối do sự giam giữ lượng tử các hạt tải (điện tử, lỗ trống) và phonon do hiệu ứng kích thước và hình dạng. Nhờ khả năng thay đổi các tính chất quang thông qua kích thước, hình dạng và cả thành phần hoá học, nên các NC bán dẫn đang được quan tâm nghiên cứu trong nhiều lĩnh vực.

Bên cạnh các nghiên cứu cơ bản về sự phát triển của NC, rất nhiều nghiên cứu đang tập trung vào việc tìm kiếm các phương pháp chế tạo mới, các hệ phản ứng mới để chế tạo các NC có chất lượng tốt, số lượng lớn và chi phí thấp hơn. Một trong những giải pháp là sử dụng các vật liệu an toàn, thân thiện với môi trường và giá thành thấp.

Các NC CdSe có dạng hình cầu, hay các chấm lượng tử (QD), là đối tượng được nghiên cứu rộng rãi nhất do huỳnh quang của chúng có thể bao phủ toàn bộ vùng phổ nhìn thấy. Nhưng trong những năm gần đây, ảnh hưởng của hình dạng lên cấu trúc điện tử của các NC cũng đã bắt đầu được quan tâm do khả năng điều khiển các tính chất quang và điện của chúng. Vì vậy, xuất hiện xu hướng nghiên cứu các phương pháp tổng hợp mới để chế tạo các NC có dạng kéo dài (sợi, thanh), hoặc có dạng nhánh (như tetrapod). Tuy nhiên tính chất quang của các NC dạng không cầu vẫn đang là vấn đề cần nghiên cứu.

Giải pháp chủ yếu để tăng hiệu suất lượng tử và độ ổn định quang của các NC là chế tạo lớp vỏ thụ động hóa trên bề mặt của lõi. Sự thụ động hóa bằng các vật liệu vô cơ có vùng cấm rộng là giải pháp đã được sử dụng rộng rãi để tăng cường hiệu suất lượng

tử và tính ổn định của các NC. Tuy nhiên, vai trò của bề mặt bán dẫn và tương tác của nó với lớp thụ động hóa còn chưa được hiểu biết đầy đủ, và cũng đang là vấn đề được quan tâm nghiên cứu hiện nay.

Từ các vấn đề được nêu ở trên có thể thấy rằng các NC bán dẫn có hình dạng khác nhau và các cấu trúc nano dị chất là đối tượng đang được quan tâm. Đồng thời, còn rất nhiều vấn đề cần phải nghiên cứu cả về công nghệ chế tạo cũng như các tính chất vật lý của NC. Vì lý do này, chúng tôi đã chọn đề tài của luận án là "***Chế tạo và nghiên cứu tính chất quang của một số cấu trúc lượng tử trên cơ sở CdSe***".

### ***Mục đích của luận án***

1. Xây dựng qui trình chế tạo các NC CdSe và các cấu trúc nano dị chất có chất lượng tốt và giá thành thấp bằng phương pháp hóa học.
2. Xác lập mối liên hệ giữa điều kiện chế tạo - chất lượng và thông số hình học – tính chất quang của NC CdSe.
3. Làm sáng tỏ một số vấn đề khác thường về tính chất quang của các cấu trúc nano dị chất.

### ***Nội dung và phương pháp nghiên cứu***

Các nội dung nghiên cứu của luận án là:

1. Sự phát triển và phân bố kích thước của QD CdSe.
2. Sự phụ thuộc tính chất quang của tetrapod CdSe vào điều kiện chế tạo.
3. Ảnh hưởng của độ dày lớp vỏ lên tính chất quang của các cấu trúc nano lõi/vỏ CdSe/CdS và lõi/vỏ/vỏ CdSe/CdS/ZnS, của độ

dày lớp giếng và lớp vỏ lên tính chất quang của chấm lượng tử - giếng lượng tử CdS/CdSe/CdS.

4. Hiện tượng chống dập tắt huỳnh quang do nhiệt độ, huỳnh quang chuyển đổi ngược trong các cấu trúc nano dị chất.

Phương pháp nghiên cứu để thực hiện các nội dung trên chủ yếu là phương pháp thực nghiệm.

### ***Ý nghĩa khoa học của luận án***

Kết quả của luận án sẽ cung cấp thêm các thông tin về động học phát triển của các NC CdSe có dạng cầu và tetrapod trong dung môi không liên kết, cho thấy ảnh hưởng của các thông số công nghệ như nhiệt độ, nồng độ ligand, tỉ lệ các tiền chất Cd:Se, nồng độ monomer và thời gian phản ứng lên kích thước, hình dạng cũng như chất lượng của các NC CdSe, tạo cơ sở để tối ưu hóa điều kiện chế tạo. Bên cạnh đó, kết quả khảo sát hệ thống các tính chất quang của các cấu trúc nano lõi/vỏ và lõi/vỏ/vỏ sẽ cho phép đánh giá các thông số hình học tối ưu của các cấu trúc nano dị chất này để nhận được hiệu suất phát xạ cao. Một kết quả rất có ý nghĩa khác của luận án là cung cấp các bằng chứng thực nghiệm về sự đa dạng tính chất quang của tetrapod, về các hiện tượng quang khác thường như sự chống dập tắt huỳnh quang, huỳnh quang chuyển đổi ngược trong các cấu trúc nano dị chất, cũng như góp phần làm sáng tỏ cơ chế của các hiện tượng lý thú này.

## CHƯƠNG 1

# TỔNG QUAN VỀ CÔNG NGHỆ CHẾ TẠO VÀ TÍNH CHẤT QUANG PHỔ CỦA NANO TINH THỂ BÁN DẪN A<sup>2</sup>B<sup>6</sup>

Trong chương này sẽ trình bày tổng quan về các thành tựu đã đạt được gần đây về công nghệ chế tạo các NC bán dẫn A<sup>2</sup>B<sup>6</sup> và nghiên cứu các tính chất quang phổ của chúng. Cụ thể là các kết quả nghiên cứu về sự hình thành và phát triển NC trong mối liên quan với điều kiện chế tạo, về chế tạo các cấu trúc nano dị chất, ảnh hưởng của kích thước, hình dạng và nhiệt độ lên các tính chất quang phổ (hấp thụ, quang huỳnh quang và tán xạ Raman), cũng như vấn đề tương tác điện tử - phonon trong các NC.

## CHƯƠNG 2

### THỰC NGHIỆM

#### 2.1. Công nghệ chế tạo

Các NC CdSe và các cấu trúc nano dị chất được chế tạo bằng phương pháp hóa ướt và sử dụng kỹ thuật bơm nóng. Nguyên liệu dùng để chế tạo bao gồm CdO, ZnO, Se, S, octadecene (ODE), axit oleic (OA) và trioctylphosphine (TOP)

#### 2.2. Khảo sát các đặc trưng của mẫu

Các đặc trưng vật lý như hình dạng, cấu trúc tinh thể, tính chất quang và dao động của các mẫu đã được khảo sát bằng phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (TEM), nhiễu xạ tia X (XRD), hấp thụ quang, quang huỳnh quang (PL) và tán xạ Raman (RS).

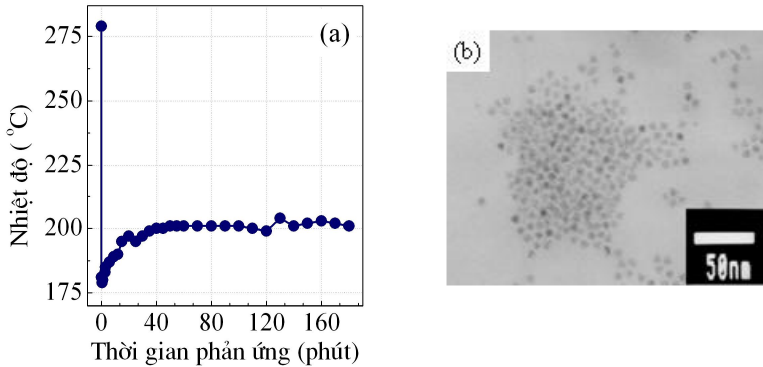


## CHƯƠNG 3

### CÁC NANO TINH THỂ CdSe DẠNG CẦU VÀ TETRAPOD

#### 3.1. Chấm lượng tử CdSe

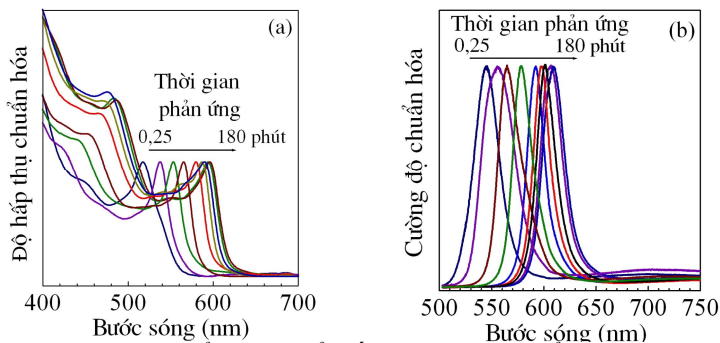
Trên Hình 3.1 là chu trình nhiệt độ - thời gian của phản ứng chế tạo QD CdSe và ảnh TEM của chúng.



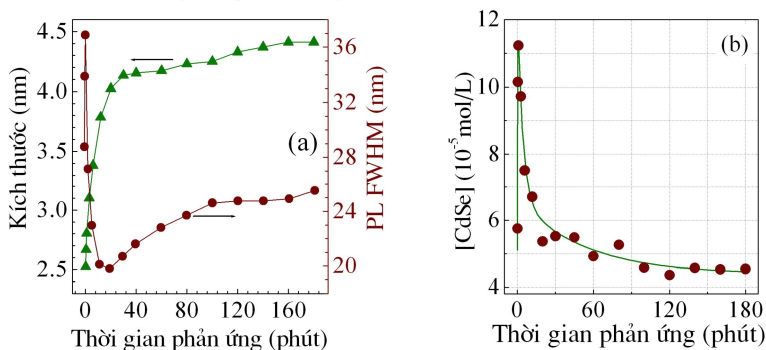
**Hình 3.1.** *Giản đồ nhiệt độ - thời gian chế tạo QD CdSe (a) và ảnh TEM của các QD CdSe (b).*

##### 3.1.1. Sự phát triển và phân bố kích thước hạt

Kết quả khảo sát sự thay đổi phổ hấp thụ và phổ PL của các mẫu QD CdSe được chế tạo tại các thời gian phản ứng khác nhau (từ 0,25 – 180 phút) được trình bày trên hình Hình 3.2. Trên Hình 3.3a trình bày sự thay đổi kích thước trung bình và PL FWHM của các QD CdSe theo thời gian phản ứng. Kích thước hạt được xác định từ vị trí đỉnh hấp thụ thứ nhất. PL FWHM đạt giá trị nhỏ nhất (20 nm) tại 20 phút của phản ứng, thể hiện điểm “hội tụ” của phân bố kích thước hạt. Trên Hình 3.3b là sự thay đổi của nồng độ hạt theo thời gian phản ứng.



**Hình 3.2.** Sự thay đổi của phổ hấp thụ (a) và phổ PL (b) của QD CdSe theo thời gian phản ứng.



**Hình 3.3.** Sự thay đổi của kích thước trung bình (▲) và PL FWHM (●) của QD CdSe(a) và nồng độ QD CdSe trong dung dịch theo thời gian phản ứng (b)

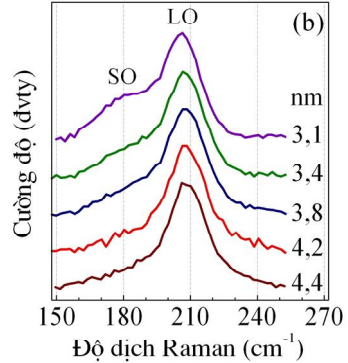
Sự tăng nhanh của kích thước NC và sự giảm mạnh nồng độ hạt trong khoảng thời gian phản ứng 20 phút đầu của phản ứng, chứng tỏ sự phát triển hạt trong giai đoạn này chủ yếu do sự tích tụ các hạt nhỏ để tạo thành các hạt lớn hơn theo mô hình của La Mer.

### 3.1.2. Các phonon quang

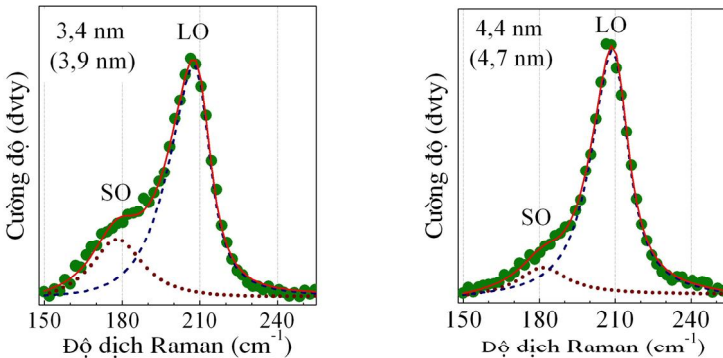
Trên Hình 3.4 trình bày phổ RS cấp 1 của QD CdSe có kích thước khác nhau. Kích thước của các QD CdSe đã được xác định từ phổ hấp thụ. Các phổ Raman trên Hình 3.4 đã được làm khớp với

mô hình Campbell-Fauchet (CF) mô tả mode phonon quang dọc (LO) kết hợp với hàm Lorentz mô tả mode phonon quang bề mặt (SO):  $I(\omega) = I_{LO}(\omega) + I_{SO}(\omega)$ . Trên Hình 3.5 trình bày kết quả làm khớp (đường liền nét) phổ RS của các QD CdSe có kích thước khác

nhau. Các thành phần phonon LO và SO của phổ được chỉ ra tương ứng bằng đường đứt nét và đường chấm. Biểu hiện của sự giam giữ phonon do hiệu ứng kích thước được thể hiện rõ trên Hình 3.5. Khi tăng kích thước của QD CdSe thì đỉnh LO thu hẹp lại và dịch dần về phía tần số lớn hơn. Đồng thời, đỉnh SO giảm cường độ và cũng dịch dần về phía tần số cao



**Hình 3.4.** Phổ RS cấp một của QD CdSe RS có kích thước khác nhau.

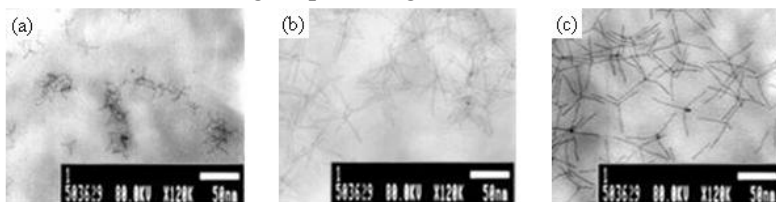


**Hình 3.5.** Kết quả làm khớp phổ RS của các QD CdSe có kích thước khác nhau. Trong ngoặc đơn là kích thước nhận được từ việc làm khớp.

## 3.2. Tetrapod CdSe.

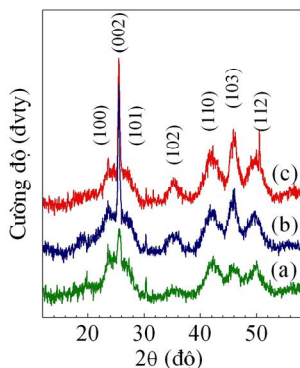
### 3.2.1. Tính chất quang.

Trên Hình 3.6 trình bày ảnh TEM của các mẫu TP CdSe được chế tạo với thời gian phản ứng khác nhau.

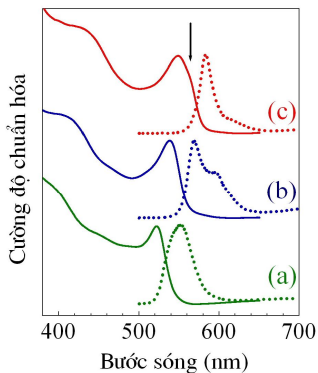


**Hình 3.6.** Ảnh TEM của các TP CdSe sau thời gian phản ứng 0,5 (a), 6 (b) và 20 phút (c).

Giải đồ XRD của các mẫu TP CdSe (a), (b) và (c) trên Hình 3.7 phản ánh đặc trưng của cấu trúc tinh thể wurtzite của các cánh tay. Trên Hình 3.8 trình bày phổ hấp thụ và phổ PL đo tại nhiệt độ phòng của các mẫu TP CdSe (a), (b) và (c) trên Hình 3.6.



**Hình 3.7.** Giải đồ XRD của các mẫu TP CdSe (a), (b) và (c) trên Hình 3.5

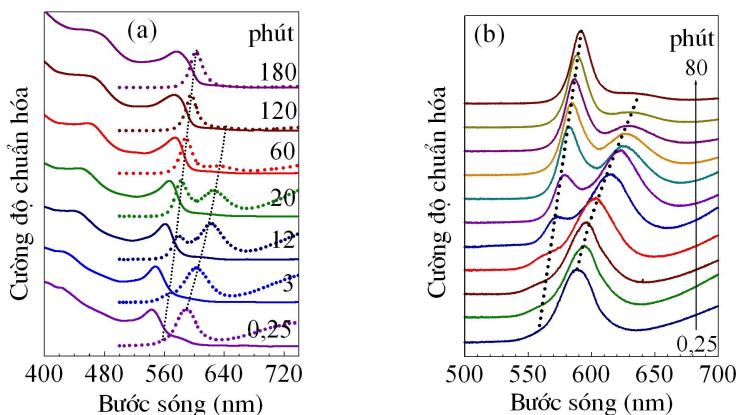


**Hình 3.8.** Phổ hấp thụ và phổ PL của các mẫu TP CdSe (a), (b) và (c).

Khi thời gian phản ứng tăng lên, cả phổ hấp thụ và phổ PL của TP CdSe đều bị dịch về bước sóng dài và có một số thay đổi đáng chú ý như sau: (i) Đỉnh hấp thụ thứ nhất mở rộng dần và tách thành hai đỉnh như được chỉ ra bằng các mũi tên; (ii) Phổ PL cũng bị tách thành hai đỉnh và cường độ của đỉnh phát xạ bước sóng dài giảm dần theo thời gian phản ứng.

### 3.2.2. Cơ chế chuyển dời quang trong tetrapod

Từ các kết quả thực nghiệm nhận được cho thấy tính chất quang của TP CdSe được biểu hiện rất khác nhau khi kích thước thay đổi như được trình bày trên Hình 3.9.

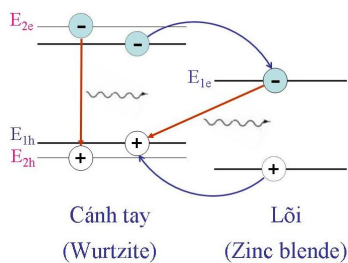


**Hình 3.9.** Sự thay đổi phổ hấp thụ và phổ PL của TP CdSe theo thời gian phản ứng từ 0,25 – 180 phút (a) và từ 0,25 – 80 phút (b).

Do TP CdSe bao gồm lõi có cấu trúc lập phương giả kim và các cánh tay có cấu trúc wurtzite, nên về hình thức có thể coi sơ đồ vùng năng lượng của TP tương tự như sơ đồ vùng năng lượng của cấu trúc dị chất loại II (Hình 3.10). Kết quả nghiên cứu của Tari chỉ ra rằng các điện tử ở trạng thái cơ bản tập trung chủ yếu trong lõi,

còn các lỗ trống ở trạng thái cơ bản sẽ tập trung trong các cánh tay TP. Trong khi đó, cả điện tử và lỗ trống ở trạng thái kích thích thứ nhất đều phân bố trong các cánh tay của TP.

Ngoài ra, do mức độ che phủ hàm sóng của điện tử và lỗ trống khác nhau, nên xác suất tái hợp phát xạ của trạng thái kích thích là lớn hơn so với trạng thái cơ bản, đồng thời xác suất chuyển hạt tải từ trạng thái kích thích xuống trạng thái cơ bản trong các cánh tay của TP là nhỏ do các trạng thái này có đối xứng khác nhau. Do đó, về hình thức có thể coi lõi TP như một giếng thế đối với điện tử. Độ cao của giếng thế sẽ phụ thuộc vào vị trí đáy vùng dẫn của lõi và vị trí mức năng lượng kích thích thứ nhất của điện tử trong các cánh tay, và do đó phụ thuộc vào các đường kính của lõi và cánh tay TP.

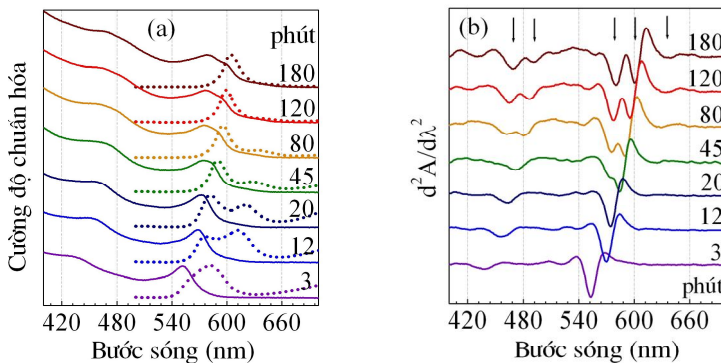


**Hình 3.10.** Giản đồ vùng năng lượng của TP CdSe với các chuyển dời quang giải thích cấu trúc hai đỉnh trên phổ PL.

Xác xuất tái hợp phát xạ nhỏ giữa các trạng thái cơ bản của điện tử trong lõi và lỗ trống trong các cánh tay TP gợi ý về khả năng làm đầy các trạng thái trong vùng dẫn của lõi. Sự thay đổi tính chất quang của TP CdSe khi thay đổi kích thước của chúng có thể được giải thích dựa trên mô hình trình bày trên Hình 3.10 và hiệu ứng lấp đầy các trạng thái. Trong giai đoạn mới hình thành, kích thước của các TP CdSe khá nhỏ nên chiều cao của giếng thế khá lớn, và do đó số lượng điện tử trong trạng thái kích thích thứ nhất của các cánh tay TP rất nhỏ. Trên phổ PL của TP CdSe hầu như chỉ quan sát thấy một đỉnh huỳnh quang duy nhất do tái hợp phát xạ

giữa các điện tử trong lõi và các lỗ trống trong cánh tay. Sự tăng dần kích thước của TP CdSe trong giai đoạn phát triển tiếp theo, một mặt sẽ làm giảm chiều cao của giếng thế, dẫn đến sự tăng số lượng điện tử trong trạng thái kích thích thứ nhất. Mặt khác, sẽ làm giảm hơn nữa mức độ che phủ các hàm sóng của điện tử và lỗ trống trong trạng thái cơ bản, gây ra sự giảm cường độ của đỉnh phát xạ phía năng lượng thấp và làm tăng mức độ lấp đầy trạng thái. Khi đó, bên cạnh đỉnh huỳnh quang phía năng lượng thấp bắt đầu xuất hiện một đỉnh huỳnh quang mới phía năng lượng cao do sự tái hợp phát xạ giữa các trạng thái kích thích thứ nhất trong vùng dẫn và vùng hóa trị của cánh tay TP với cường độ tăng dần.

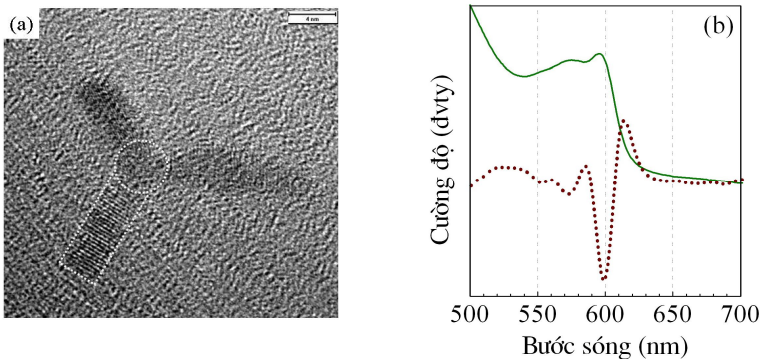
Không chỉ các đỉnh huỳnh quang mà cả các đỉnh hấp thụ của TP CdSe cũng bị tách dần ra theo thời gian phản ứng (Hình 3.11).



**Hình 3.11.** Phổ hấp thụ, phổ PL (a) và đạo hàm bậc hai phổ hấp thụ (b) của các TP CdSe được chế tạo với các thời gian phản ứng khác nhau. Các mũi tên chỉ ra vị trí của các đỉnh hấp thụ trên đường đạo hàm bậc hai.

Chúng tôi cho rằng đỉnh hấp thụ thứ nhất thuộc về lõi, còn đỉnh hấp thụ xuất hiện muộn hơn phía năng lượng cao là thuộc về

cánh tay của TP vì một số lý do như sau: (i) Đường kính lõi thường lớn hơn đường kính các cánh tay của TP. Hơn nữa, độ rộng vùng cấm của cấu trúc lập phương giả kẽm nhỏ hơn độ rộng vùng cấm của cấu trúc wurtzite. Vì vậy, đỉnh hấp thụ thứ nhất của lõi phải có vị trí năng lượng nhỏ hơn so với vị trí năng lượng của đỉnh hấp thụ thứ nhất của các cánh tay TP; (ii). Nếu coi đỉnh hấp thụ phía bước sóng dài là của cánh tay TP thì độ dịch Stokes bị giảm đi khi đường kính các cánh tay của TP tăng lên theo thời gian phản ứng. Điều này trái với các kết quả thực nghiệm về tính chất quang của NR (iii) Mặt khác, nếu qui định đỉnh hấp thụ năng lượng thấp cho lõi và đỉnh hấp thụ năng lượng cao cho các cánh tay của TP thì đường kính trung bình của lõi và các cánh tay TP (được xác định theo các công thức bán thực nghiệm) sẽ phù hợp với sự tương quan giữa đường kính của lõi và các cánh tay (đường kính của lõi hơi lớn hơn so với đường kính của các cánh tay TP) như có thể thấy từ ảnh HRTEM của TP CdSe trên Hình 3.12.



**Hình 3.12.** Xác định kích thước TP CdSe từ ảnh HRTEM (a) và phổ hấp thụ (b).

Tính từ phổ hấp thụ :  $d_{\text{lõi}} = 4,4 \text{ nm}$ ,  $d_{\text{cánh tay}} = 3,5 \text{ nm}$

Tính trực tiếp từ ảnh HRTEM:  $d_{\text{lõi}} = 4,6 \text{ nm}$ ,  $d_{\text{cánh tay}} = 3,8 \text{ nm}$



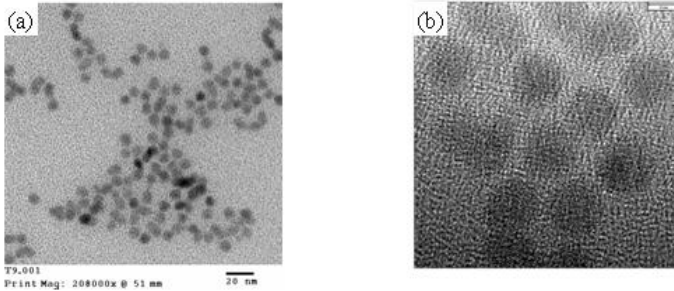
## CHƯƠNG 4

### CẤU TRÚC NANO LỖI/VỎ CdSe/CdS VÀ LỖI/VỎ/VỎ CdSe/CdS/ZnS

#### 4.1. Tính chất quang

##### 4.1.1. Ảnh hưởng của độ dày lớp vỏ CdS

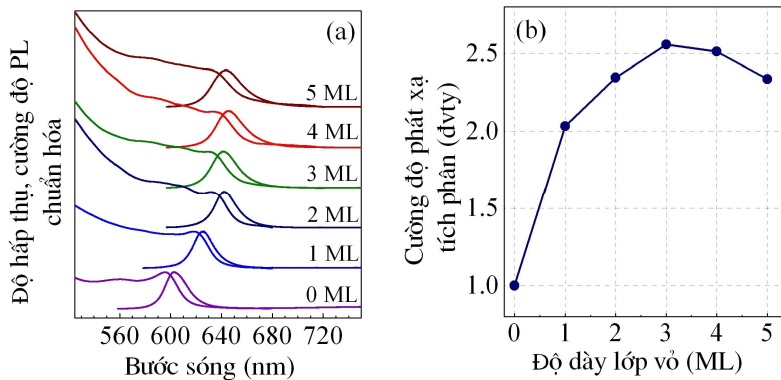
Trên Hình 4.1 trình bày ảnh TEM và HRTEM của cấu trúc CdSe/CdS(3ML). Cấu trúc lõi/vỏ có dạng tựa cầu và khá đồng đều. Kích thước trung bình của chúng được xác định từ ảnh HRTEM có giá trị khoảng 6,7 nm.



**Hình 4.1.** Ảnh TEM (a) và HRTEM (b) của cấu trúc lõi/vỏ CdSe/CdS(3 ML).

Trên Hình 4.2(a) trình bày phổ hấp thụ và phổ PL của lõi CdSe trước và sau khi bọc lớp vỏ CdS có độ dày từ 1 đến 5 ML. Có thể thấy đỉnh hấp thụ và đỉnh phát xạ của lõi CdSe bị dịch mạnh về phía bước sóng dài ( $\sim 40$  nm) sau khi độ dày của lớp vỏ CdS tăng đến 2 ML, sau đó hầu như không thay đổi. Sự dịch bờ hấp thụ của cấu trúc CdSe/CdS về phía bước sóng dài đã được giải thích là do sự thoát ra của điện tử trong lõi vào lớp vỏ CdS bên ngoài và một phần do ứng suất trong cấu trúc lõi/vỏ tăng lên. Tuy nhiên, khi độ dày lớp vỏ đạt tới giá trị nào đó thì các điện tử không thể tiếp tục di

chuyển hơn nữa ra bên ngoài, và năng lượng giảm giữ không thay đổi. Trong trường hợp hệ mẫu khảo sát, độ dày tới hạn này của lớp vỏ CdS là khoảng 2 ML.

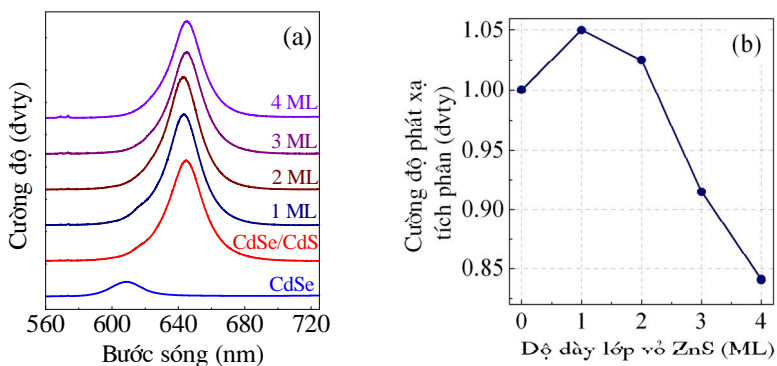


**Hình 4.2.** Phổ hấp thụ và phổ PL của lõi CdSe và các cấu trúc CdSe/CdS có độ dày lớp vỏ khác nhau (a); sự thay đổi cường độ phát xạ tích phân theo độ dày lớp vỏ CdS (b).

Kết quả so sánh cường độ phát xạ tích phân của các cấu trúc CdSe/CdS có độ dày lớp vỏ khác nhau (các phổ PL đã được chuẩn hóa với mật độ quang tại bước sóng kích thích 488 nm) được trình bày trên Hình 4.2(b). Hiệu suất phát xạ của QD CdSe tăng dần khi tăng độ dày lớp vỏ CdS, đạt giá trị cực đại đối với lớp vỏ dày 3 ML, sau đó bị giảm đối với các lớp vỏ dày hơn. Sự giảm hiệu suất phát xạ của cấu trúc CdSe/CdS đối với các lớp vỏ dày hơn 3 ML được giải thích do sai lệch hằng số mạng tinh thể giữa vật liệu lõi CdSe và vật liệu vỏ CdS. Ứng suất trong cấu trúc CdSe/CdS tăng lên khi tăng độ dày lớp vỏ là nguyên nhân tạo ra các đường lệch mạng (là các tâm tái hợp không phát xạ), và do đó làm giảm hiệu suất phát xạ của cấu trúc nano này.

### 4.1.2. Ảnh hưởng của độ dày lớp vỏ ZnS

Trên Hình 4.3(a) trình bày phổ PL của lõi CdSe, cấu trúc CdSe/CdS(3ML) và CdSe/CdS(3ML)/ZnS có độ dày lớp vỏ ZnS thay đổi từ 1 đến 4 ML. Các phổ PL đã được chuẩn hóa với mật độ quang tại bước sóng kích thích 488 nm. Vị trí đỉnh phát xạ của các cấu trúc CdSe/CdS/ZnS có độ dày lớp vỏ ZnS khác nhau hầu như không thay đổi so với cấu trúc CdSe/CdS. Như có thể thấy trên Hình 4.3(b), cường độ phát xạ tích phân của cấu trúc CdSe/CdS/ZnS(1ML) tăng một chút so với diện tích phát xạ của cấu trúc CdSe/CdS, sau đó giảm khi tăng độ dày của lớp vỏ ZnS. Sai lệch khá lớn giữa hằng số mạng tinh thể của CdS và ZnS có thể là nguyên nhân gây ra sự giảm mạnh hiệu suất phát xạ này.

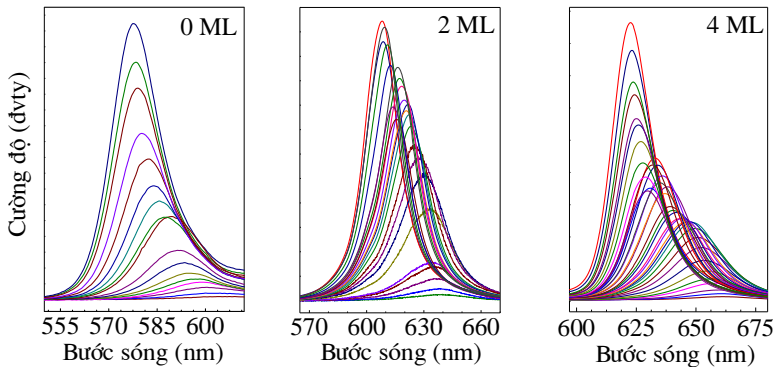


**Hình 4.3.** Phổ PL được chuẩn hóa theo mật độ quang của lõi CdSe và các cấu trúc CdSe/CdS(3ML), CdSe/CdS(3ML)/ZnS có độ dày lớp vỏ ZnS khác nhau (a); Sự thay đổi cường độ phát xạ tích phân của cấu trúc lõi/vỏ/vỏ theo độ dày lớp vỏ ZnS (b).

### 4.1.3. Hiện tượng chống dập tắt huỳnh quang do nhiệt độ

Trên Hình 4.4 trình bày sự thay đổi phổ PL của lõi CdSe và các cấu trúc CdSe/CdS có độ dày lớp vỏ là 2 và 4 ML trong khoảng

nhiệt độ từ 79 - 430 K. Có thể thấy sự dịch dần về phía bước sóng dài của đỉnh phát xạ và sự mở rộng phổ khi tăng nhiệt độ mẫu. Tuy nhiên, sự thay đổi cường độ phát xạ theo nhiệt độ của cả lõi CdSe và các cấu trúc CdSe/CdS có độ dày lớp vỏ khác nhau là khác thường. Khi tăng nhiệt độ đến giá trị nào đó thì cường độ PL không tiếp tục giảm mà lại hơi tăng lên, sau đó mới bắt đầu giảm tại các nhiệt độ cao hơn. Hiện tượng cường độ PL tăng khi nhiệt độ tăng gọi là hiện tượng chống dập tắt huỳnh quang do nhiệt độ (LTAQ).



**Hình 4.4.** Sự thay đổi phổ PL của lõi CdSe và các cấu trúc CdSe/CdS có độ dày lớp vỏ khác nhau trong khoảng nhiệt độ từ 79 - 430 K.

Trong pha rắn, do sự sai khác hằng số mạng giữa vật liệu lõi và vỏ, các nguyên tử tương tác mạnh với nhau, và do đó ở nhiệt độ thấp các nguyên tử tại bề mặt tiếp giáp trong cấu trúc lõi/vỏ có thể bị lệch khỏi vị trí đúng của chúng trong mạng tinh thể. Các trạng thái bề mặt được tạo ra bằng cách này sẽ góp phần làm giảm cường độ huỳnh quang. Quá trình hồi phục bề mặt xảy ra tại các nhiệt độ cao hơn do sự giãn nở nhiệt của mạng tinh thể và do các nguyên tử trở nên linh động hơn, sẽ gây ra sự hồi phục huỳnh quang của mẫu.

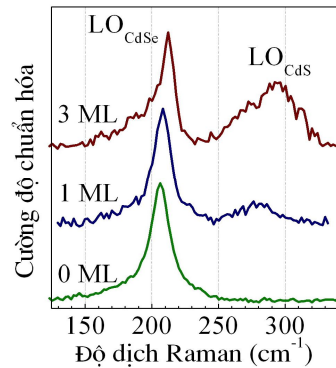
Tuy nhiên, sự tiếp tục tăng lên của nhiệt độ sẽ kích hoạt các tâm dập tắt huỳnh quang khác và lại làm giảm cường độ phát xạ theo qui luật chung đối với các chất bán dẫn. Nguyên nhân gây ra sự hồi phục huỳnh quang yếu của lõi CdSe được qui cho sai khác nhỏ về hằng số mạng tinh thể và hệ số giãn nở nhiệt giữa lõi tinh thể CdSe và lớp vỏ mỏng CdSe bất trật tự bên ngoài. Lớp vỏ này bất trật tự này được hình thành trong quá trình làm nguội dung dịch phản ứng xuống nhiệt độ phòng.

## 4.2. Tính chất dao động của cấu trúc lõi/vỏ

Trong phần này, chúng tôi trình bày các kết quả khảo sát ứng suất gây ra bởi lớp vỏ trong cấu trúc lõi/vỏ CdSe/CdS bằng phương pháp phổ RS, và ảnh hưởng của nhiệt độ lên các đặc trưng phonon quang của cấu trúc này.

### 4.2.1. Ứng suất trong cấu trúc lõi/vỏ

Trên Hình 4.5 trình bày phổ RS của lõi CdSe và của các cấu trúc lõi/vỏ CdSe/CdS(1ML), CdSe/CdS(3ML) được đo tại nhiệt độ phòng với bước sóng kích thích 632,8 nm. Cường độ của các đỉnh RS bậc nhất đã được chuẩn hóa về đơn vị. Có thể nhận thấy sự xuất hiện đỉnh Raman mới tại vùng số sóng cao khi lõi CdSe được thụ động hóa bởi lớp vỏ CdS. Sự dịch đỉnh Raman từ 206 đến 212  $\text{cm}^{-1}$  khi tăng

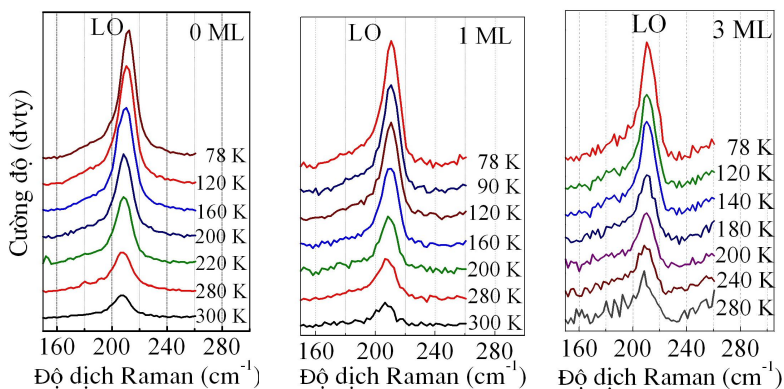


**Hình 4.5.** Phổ RS của lõi CdSe và các cấu trúc nano lõi/vỏ CdSe/CdS có độ dày lớp vỏ bằng 1 và 3 ML.

độ dày lớp vỏ CdS từ 0 đến 3 ML phản ánh sự tăng ứng suất nén trong cấu trúc CdSe/CdS theo độ dày lớp vỏ. Kết quả tính ứng suất cho giá trị 0,31 và 0,93 GPa tương ứng với các độ dày lớp vỏ bằng 1 và 3 ML.

#### 4.2.2. Sự phụ thuộc nhiệt độ

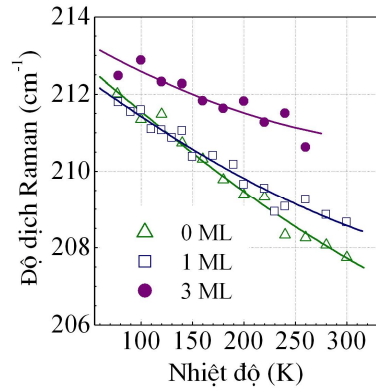
Trên Hình 4.6 trình bày các phổ RS của lõi CdSe và các cấu trúc CdSe/CdS có độ dày lớp vỏ khác nhau được khảo sát theo nhiệt độ trong khoảng 78 – 300 K với bước sóng kích thích 488 nm. Ảnh hưởng của nhiệt độ: Sự giảm cường độ tán xạ, sự tăng FWHM và sự dịch vị trí đỉnh về phía tần số cao khi tăng nhiệt độ.



**Hình 4.6.** Sự thay đổi phổ RS của lõi CdSe và các cấu trúc CdSe/CdS có độ dày lớp vỏ khác nhau trong khoảng nhiệt độ 78-300 K.

Sự thay đổi vị trí đỉnh phonon  $LO_{CdSe}$  của lõi CdSe và các cấu trúc CdSe/CdS có độ dày lớp vỏ 1 và 3 ML theo nhiệt độ được trình bày trên Hình 4.7. Sự thay đổi tần số phonon LO của lõi CdSe theo nhiệt độ được qui cho ảnh hưởng của hệ số giãn nở nhiệt và tương tác phonon – phonon. Tuy nhiên, trong cấu trúc lõi/vỏ, sự

thay đổi tần số phonon LO của lõi còn bị ảnh hưởng của ứng suất gây ra bởi hệ số giãn nở nhiệt khác nhau của các vật liệu lõi và vỏ. Ảnh hưởng này có thể phát hiện khi so sánh các đường cong phụ thuộc tần số phonon LO vào nhiệt độ của các cấu trúc lõi/vỏ với lõi có bề mặt tự do. So với lõi CdSe thì độ nghiêng của các đường cong phụ thuộc nhiệt độ là khác nhau đối với các cấu trúc CdSe/CdS có độ dày lớp vỏ khác nhau (Hình 4.7), phản ánh sự phụ thuộc độ lớn của ứng suất do hệ số giãn nở nhiệt vào độ dày của lớp vỏ.



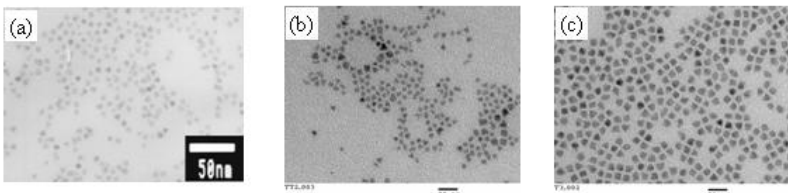
**Hình 4.7.** Sự thay đổi tần số phonon LO của lõi CdSe và các cấu trúc CdSe/CdS có độ dày lớp vỏ bằng 1 và 3 ML theo nhiệt độ.

## CHƯƠNG 5

### CHẤM LƯỢNG TỬ - GIẾNG LƯỢNG TỬ CdS/CdSe/CdS

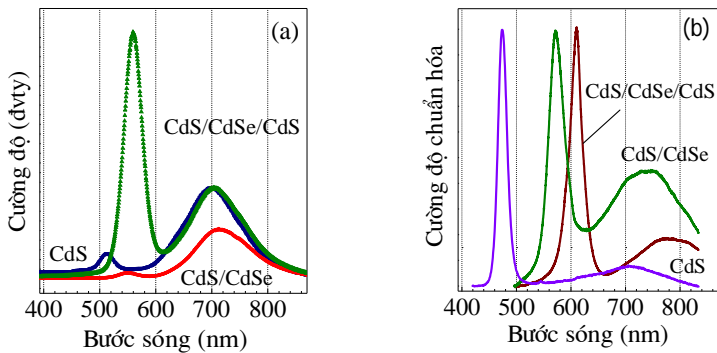
#### 5.1. Chế tạo

Trên Hình 5.1 trình bày ảnh TEM của lõi CdS và các cấu trúc CdS/CdSe, CdS/CdSe/CdS.



**Hình 5.1.** Ảnh TEM của lõi CdS (a), và các cấu trúc CdS/CdSe (b), CdS/CdSe/CdS (c).

Trên Hình 5.2 trình bày phổ PL nhiệt độ phòng của các mẫu nhận được trong ba giai đoạn khác nhau của quá trình chế tạo QDQW: Chế tạo lõi CdS, chế tạo cấu trúc CdS/CdSe và cấu trúc CdS/CdSe/CdS. QDQW có phổ PL trên Hình 5.2(a) được chế tạo theo qui trình công nghệ cho cấu trúc lõi/vỏ/vỏ. Theo qui trình này, việc chế tạo lớp giếng và lớp vỏ được tách thành hai giai đoạn riêng biệt. Trên Hình 5.2(b) là phổ PL của QDQW được chế tạo với qui trình đã cải tiến, trong đó lớp giếng CdSe và lớp vỏ CdS được chế tạo trong cùng một chu trình công nghệ. Có thể thấy các đặc trưng phát xạ của qui trình chế tạo mới được cải thiện đáng kể. PL FWHM và cường độ phát xạ vùng sóng dài của QDQW giảm mạnh.



**Hình 5.2.** Phổ PL của lõi CdS và các cấu trúc CdS/CdSe, CdS/CdSe/CdS được chế tạo trước (a) và sau khi cải tiến điều kiện chế tạo (b).

## 5.2. Tính chất quang

### 5.2.1. Sự chống dập tắt huỳnh quang do nhiệt độ

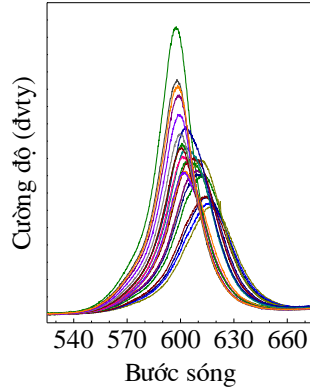
Hiện tượng LTAQ cũng đã quan sát thấy đối với QDQW CdS/CdSe/CdS được chế tạo theo qui trình mới. Trên Hình 5.3



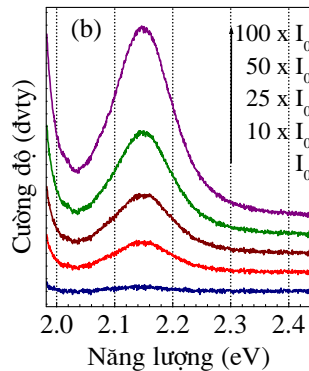
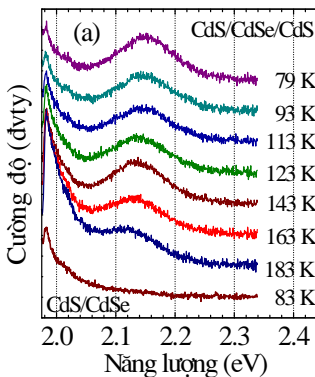
trình bày sự thay đổi phổ PL của QDQW theo nhiệt độ. Tương tự như cấu trúc lõi/vỏ, khi tăng nhiệt độ mẫu từ 78 K thì cường độ phát xạ của QDQW giảm theo qui luật thông thường. Tuy nhiên, sự hồi phục huỳnh quang bắt đầu xảy ra từ 180 K và kéo dài cho đến 270 K, sau đó tiếp tục giảm theo qui luật thông thường

### 5.2.2. Huỳnh quang chuyển đổi ngược (UCL)

Hiện tượng UCL trong QDQW CdS/CdSe/CdS đã được quan sát khi đo với bước sóng kích thích 632,8 nm và tại nhiệt độ thấp như được chỉ ra trên Hình 5.4(a).



**Hình 5.3.** Sự thay đổi phổ PL theo nhiệt độ của QDQW CdS/CdSe/CdS.



**Hình 5.4.** Sự thay đổi phổ UCL (a) theo nhiệt độ (a), và phổ PL (b) của QDQW CdS/CdSe/CdS theo nhiệt độ. Phổ UCL của QDQW đo tại 79 K theo mật độ công suất kích thích (b).

Để giải thích cơ chế UCL, các quá trình khác nhau như tái hợp Auger, hấp thụ hai photon (TPA), hấp thụ hai photon hai bước (TSTPA), hoặc quá trình trạng thái bề mặt được kích thích nhiệt đã được đề xuất. Khảo sát sự phụ thuộc của cường độ phổ UCL vào công suất kích thích ( $I = \text{Power}^\beta$ ) cho thấy  $\beta = 2$  khi cơ chế UCL là các quá trình TSTPA; TPA và tái hợp Auger,  $\beta = 1$  khi cơ chế UCL là quá trình trạng thái bề mặt được kích thích nhiệt. Kết quả khảo sát sự thay đổi phổ UCL của QDQW tại 79 K theo mật độ công suất kích thích được trình bày trên Hình 5.4(b), giá trị của hệ số  $\beta$  bằng 0,8. Vì vậy, có thể kết luận rằng cơ chế gây ra hiện tượng UCL trong trường hợp của chúng tôi thuộc về các trạng thái bề mặt được kích thích nhiệt.

## KẾT LUẬN

Các kết quả chính của luận án bao gồm:

1. Đã chế tạo được các QD CdSe và CdS có phân bố kích thước rất hẹp. PL FWHM hẹp nhất đã nhận được đối với các QD CdSe và CdS tương ứng bằng 20 và 19 nm.
2. Độ dày lớp vỏ CdS và ZnS tối ưu để các cấu trúc CdSe/CdS và CdSe/CdS/ZnS có hiệu suất phát xạ cao nhất được xác định tương ứng bằng 2 và 1 - 2 ML.
3. Lần đầu tiên đã ghi nhận được tổng thể các tính chất quang của TP CdSe. Các biểu hiện khác nhau trong phổ hấp thụ quang và phổ PL của TP CdSe được qui cho sự sai khác về đường kính của lõi và các cánh tay TP. Bằng cách kết hợp cơ chế chuyển dời quang được đề xuất bởi Tari và hiệu ứng làm đầy trạng thái, đã giải thích sự thay đổi tính chất quang của TP CdSe.

4. Hiện tượng LTAQ đã được quan sát thấy lần đầu tiên đối với các cấu trúc CdSe/CdS, CdSe/CdS/ZnS và QDQW CdS/CdSe/CdS. Cơ chế của hiện tượng khác thường này được giải thích do sự hồi phục của bề mặt tiếp giáp lõi/vỏ.
5. Hiện tượng UCL đã được phát hiện đối với QDQW CdS/CdSe/CdS và được qui cho quá trình kích thích nhiệt các trạng thái bề mặt và/hoặc các sai hỏng mạng trong lớp vỏ.
6. Trong mỗi liên hệ với độ dày lớp vỏ và thành phần vật liệu của miền tiếp giáp lõi/vỏ, đã làm rõ ảnh hưởng của ứng suất gây ra do sai lệch hằng số mạng tinh thể và do hệ số giãn nở nhiệt khác nhau giữa vật liệu của lõi và vật liệu của lớp vỏ lên các tính chất quang và tính chất dao động của cấu trúc lõi/vỏ và QDQW.

### **DANH MỤC CÁC CÔNG BỐ KHOA HỌC**

1. Lê Bá Hải, Nguyễn Xuân Nghĩa, Nguyễn Văn Chúc, Phạm Thu Nga (2006), “Tán xạ Raman trên các nano tinh thể CdSe chế tạo bằng phương pháp hóa học”, *Tuyển tập các báo cáo hội nghị vật lý toàn quốc lần thứ VI*, Tập 1, tr. 461- 464.
2. Nguyen Xuan Nghia, Le Ba Hai, Chu Viet Ha, Pham Thuy Linh, Vu Duc Chinh, Pham Thu Nga (2006), “Optical properties of colloidal CdS/CdSe/CdS nanostructures”, *Proceeding of the 1<sup>st</sup> IWONN Conference, Halong, Vietnam*, pp. 436 - 438.
3. Lê Bá Hải, Nguyễn Xuân Nghĩa, Vũ Đức Chính, Phạm Thu Nga (2007), “Xác định kích thước của chấm lượng tử CdSe từ phổ Raman”, *Những tiến bộ trong quang học, quang tử, quang phổ và ứng dụng*, tr. 213 - 218.

4. Le Ba Hai, Nguyen Xuan Nghia, Pham Thu Nga, Vu Duc Chinh, Nguyen Thi Thu Trang, Vu Thi Hong Hanh (2007), “Preparation and optical properties of CdSe/CdS core/shell nanostructures, *Advances in Natural Sciences*, **8**, pp. 295 - 301.
5. Le Ba Hai, Nguyen Xuân Nghia, Pham Thu Nga, Vu Duc Chinh, Pham Thuy Linh and Nguyen Thi Thu Trang (2008), “Synthesis and Optical Properties of colloidal CdS/CdSe/CdS Quantum Wells”, *Springer Proceedings in Physics 127*, pp. 79 – 86
6. Le Ba Hai, Nguyen Xuân Nghia, Pham Thu Nga, Vu Duc Chinh, Nguyen Thi Thu Trang, Vu Thi Hong Hanh (2009), “Preparation and spectroscopic investigation of colloidal CdSe/CdS/ZnS multishell nanostructures”, *Journal of Experimental Nanoscience*, **4**, pp. 277-283.
7. Hai Le Ba, Nghia Nguyen Xuan, Nga Pham Thu, Chinh Vu Duc, Linh Pham Thuy and Trang Nguyen Thi Thu (2009), “Preparation and Spectroscopic Investigation of CdS/CdSe/CdS Quantum-Dot Quantum-Well Heterostructures”, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **9**, pp. 679 – 683.
8. Le Ba Hai, Nguyen Xuan Nghia, Pham Thu Nga, Do Hung Manh, Vu Thi Hong Hanh, Nguyen Thi Thu Trang (2009), “Influence of the Cd:Se precursors ratio on the optical properties colloidal CdSe tetrapods prepared in octadecene”, *Journal of physics: conference series*, **187**, pp. 012027 (1-7).