

MỞ ĐẦU

Trong những năm gần đây các nano tinh thể (NC) bán dẫn và cấu trúc nano bán dẫn dị chất đã được ứng dụng để nghiên cứu chế tạo các linh kiện quang, điện như diot phát quang, laser, đầu thu huỳnh quang, bộ nhớ dữ liệu quang, nguồn đơn photon, transistor, sensor nhiệt, pin mặt trời, đánh dấu sinh học và hiện ảnh tế bào, vv... Tính chất quang của NC bán dẫn bị chi phối bởi kích thước, hình dạng, thành phần hóa học và cấu trúc tinh thể. Việc kết hợp đồng thời các yếu tố này trong cùng một cấu trúc nano đang là hướng nghiên cứu được quan tâm hiện nay cả về công nghệ và khoa học cơ bản nhằm mở rộng khả năng ứng dụng của lớp vật liệu quan trọng này.

NC dị chất dạng tetrapod (TP) trên cơ sở các hợp chất bán dẫn A_2B_6 là một trong các đối tượng vật liệu có thể đáp ứng sự kỳ vọng này. Nó bao gồm lõi dạng cầu có cấu trúc zinc blende (ZB) và bốn nhánh có cấu trúc wurtzite (WZ) sắp xếp đối xứng trong không gian. Các hạt tải bị giam giữ hoặc ba chiều (3D) trong lõi, hoặc 2 chiều (2D) trong các nhánh. Khác với TP đồng chất cấu trúc vùng năng lượng của TP dị chất không chỉ phụ thuộc vào kích thước của lõi và các nhánh mà còn phụ thuộc vào các vật liệu bán dẫn được sử dụng và phân bố của các nguyên tố hóa học.

Hiện nay một số vấn đề về công nghệ chế tạo TP còn chưa rõ ràng như ảnh hưởng của điều kiện chế tạo đến cấu trúc tinh thể của NC lõi, nguyên nhân gây ra sự chuyển pha từ cấu trúc ZB sang cấu trúc WZ để tạo thành các nhánh, sự thay đổi kích thước của lõi và các nhánh trong quá trình phát triển TP, ... Tương tự, bản chất các chuyển dời quang và sự thay đổi các đặc trưng phát xạ trong mối liên quan với kích thước, cấu trúc vùng năng lượng, công suất kích thích quang và nhiệt độ, ... cũng là các vấn đề cần được làm rõ. Thực tế

trên là những trở ngại lớn cho việc chủ động chế tạo các TP theo thiết kế và điều khiển tính chất quang của chúng. Chính vì lý do này nên chúng tôi đề xuất đề tài luận án "***Chế tạo vật liệu CdSe/CdS cấu trúc nano dạng tetrapod và nghiên cứu tính chất quang của chúng***".

Năm 2010 tiến sĩ Lê Bá Hải đã bảo vệ luận án về đề tài "***Chế tạo và nghiên cứu tính chất quang của một số cấu trúc lượng tử trên cơ sở CdSe***". Cho đến nay đây vẫn là luận án tiến sĩ duy nhất tại Việt Nam nghiên cứu về NC bán dẫn dạng TP. TP CdSe là một trong các đối tượng nghiên cứu trong luận án của tiến sĩ Lê Bá Hải và tính chất quang của nó đã được thảo luận dựa trên công bố của nhóm Tari. Tuy nhiên các bằng chứng thực nghiệm được công bố năm 2011 về cấu trúc tinh thể của miền tiếp giáp lõi/nhánh dẫn đến hệ quả là qui tắc chọn lọc đối xứng đối với chuyển dời quang trong TP bị vi phạm, và do đó bản chất các chuyển dời quang trong TP cần được xem xét lại. Vấn đề này đã được đưa vào trong luận án như phần tiếp nối các kết quả nghiên cứu trước đây của tiến sĩ Lê Bá Hải.

Mục đích của luận án

1. Tạo ra các cấu trúc nano dị chất dạng TP với phát xạ được tăng cường hoặc có khả năng phát xạ các exciton với năng lượng khác nhau.
2. Làm rõ bản chất các chuyển dời quang trong TP CdSe
3. Tìm kiếm thông tin khoa học từ sự phụ thuộc đặc trưng phát xạ của TP vào công suất kích thích quang và nhiệt độ.

Nội dung nghiên cứu

1. Ảnh hưởng của điều kiện chế tạo đến cấu trúc tinh thể của NC CdSe và sự phát triển các nhánh CdS từ lõi CdSe. Tìm giải pháp công nghệ cho phép chủ động chế tạo TP CdSe/CdS theo thiết kế với hiệu suất cao

2. Một số vấn đề vật lý liên quan đến công suất kích thích quang và nhiệt độ như sự tái chuẩn hóa vùng cấm, hiệu ứng uốn cong vùng, sự truyền hạt tải giữa các thành phần của TP, hiện tượng chống dập tắt huỳnh quang do nhiệt độ và hiện tượng dập tắt huỳnh quang tại nhiệt độ thấp.

Phương pháp nghiên cứu

Nghiên cứu được thực hiện bằng phương pháp thực nghiệm. Các mẫu nghiên cứu được chế tạo bằng phương pháp hóa ướt trong dung môi không liên kết octadecene (ODE).

Ý nghĩa khoa học của luận án

Về công nghệ, luận án cung cấp thêm bằng chứng thực nghiệm cho vấn đề còn chưa rõ ràng về vai trò của axit oleic (OA) và trioctylphosphine (TOP) đối với cấu trúc tinh thể của NC CdSe, đồng thời cho thấy khả năng kết hợp các thông số công nghệ khi sử dụng qui trình chế tạo liên tiếp để chủ động điều khiển cấu trúc vùng năng lượng của TP dị chất và tetrapod-giống lượng tử (TPQW) nhằm tăng hiệu suất phát xạ của lõi hoặc tạo ra hai đỉnh phát xạ. Về vật lý, làm rõ bản chất các chuyển dời quang trong TP và nguyên nhân gây ra sự thay đổi cường độ hai đỉnh phát xạ của TPQW khi thay đổi công suất kích thích quang.

Bố cục của luận án

Luận án gồm 134 trang, 7 bảng, 81 đồ thị, hình vẽ, 01 phụ lục và 135 tài liệu tham khảo. Ngoài phần mở đầu và kết luận, nội dung luận án được chia thành bốn chương.

CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN VỀ CHẾ TẠO VÀ TÍNH CHẤT QUANG CỦA TETRAPOD

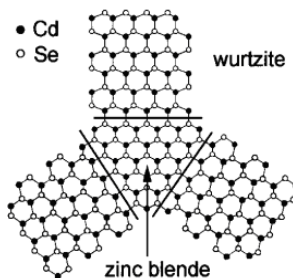
Chương 1 đã trình bày một số vấn đề của công nghệ hóa ướt sử dụng kỹ thuật bơm nóng để chế tạo TP trên cơ sở các hợp chất bán

dẫn A_2B_6 , cụ thể là cơ chế tạo thành NC dạng TP, ảnh hưởng của điều kiện chế tạo đến cấu trúc tinh thể và các kỹ thuật chế tạo TP đồng chất và TP dị chất. Tính chất quang của TP trong mối liên quan với cấu trúc điện tử, ứng suất, công suất kích thích quang và nhiệt độ mẫu.

1.1. Chế tạo

1.1.1. Cơ chế tạo thành tetrapod

Hình 1.1 mô tả NC dạng TP trong không gian ba chiều. Về mặt hình học TP bao gồm lõi dạng cầu tại vị trí trung tâm và bốn nhánh sắp xếp đối xứng trong không gian. NC dạng bốn nhánh này được gọi là TP đồng chất nếu được tạo thành từ cùng một vật liệu và được gọi là TP dị chất nếu được tạo thành từ các vật liệu khác nhau.



(a)

Hình 1.1. Hình không gian ba chiều của TP. **Hình 1.3.** (a) Minh họa cấu trúc tinh thể của lõi và các nhánh của TP CdSe.

Hình 1.3(a) trình bày cơ chế giải thích sự tạo thành NC có hình dạng TP. Theo cơ chế này, nếu NC có cấu trúc lập phương giả kim (ZB) thì sự chuyển pha cấu trúc từ ZB sang WZ có thể xảy ra trên bốn mặt tinh thể (111) của cấu trúc ZB do sai khác hằng số mạng tinh thể nhỏ giữa mặt (111) của cấu trúc ZB và mặt (000 $\bar{1}$) của cấu trúc WZ. Sự

phát triển tiếp theo xảy ra nhanh theo hướng $[000\bar{1}]$ so với các hướng tinh thể khác của mâm có cấu trúc WZ sẽ tạo ra bốn nhánh của TP.

Hầu hết các kết quả nghiên cứu chế tạo TP bằng phương pháp hóa ướt đều kết luận TP được tạo ra theo cơ chế này. Điều đó có nghĩa rằng để chế tạo TP thì trước hết phải tạo được lõi có cấu trúc ZB, và sau đó tạo bốn nhánh có cấu trúc WZ từ các mặt tinh thể (111) của lõi. Trên thực tế các kỹ thuật chế tạo khác nhau đã được áp dụng đối với TP đồng chất và TP dị chất.

1.2. Tính chất quang

Tính chất quang của NC và cấu trúc nano dị chất bị chi phối bởi cấu trúc vùng năng lượng. Trong phần này của luận án đã tập trung vào các kết quả nghiên cứu tính chất quang của NC và cấu trúc nano dị chất thông qua thay đổi cấu trúc vùng năng lượng. Cụ thể, trình bày một số khả năng khác nhau để thay đổi cấu trúc vùng năng lượng thông qua đó có thể nhận được cấu trúc hai đỉnh PL. Đồng thời, trình bày kết quả giải thích nguồn gốc các chuyển dời quang trong NC dạng TP và cấu trúc nano dị chất có dạng TP.

Tetrapod đồng chất

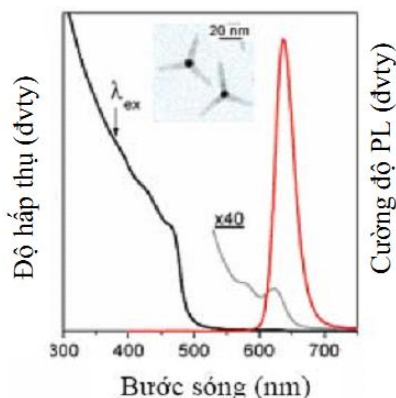
TP là cấu trúc nano khá phức tạp. Như đã trình bày, TP gồm lõi dạng cầu có cấu trúc ZB và bốn nhánh có cấu trúc WZ. Điều đó có nghĩa rằng các hạt tải trong lõi của TP bị giam giữ theo cả ba chiều không gian, trong khi đó các hạt tải phân bố trong các nhánh chỉ bị giam giữ theo hai chiều vuông góc với trục của nhánh

Kết quả tính toán cấu trúc điện tử trong các TP đồng chất (Hình 1.20 và 1.21 trong luận án) cho thấy rằng, sự phân bố của các hạt tải trong TP phức tạp hơn rất nhiều so với RD, QD. Tính chất quang của TP đồng chất cũng thể hiện rất khác nhau, nếu như Mohamed quan sát thấy một đỉnh hấp thụ và một đỉnh PL, thì Tari quan sát thấy một

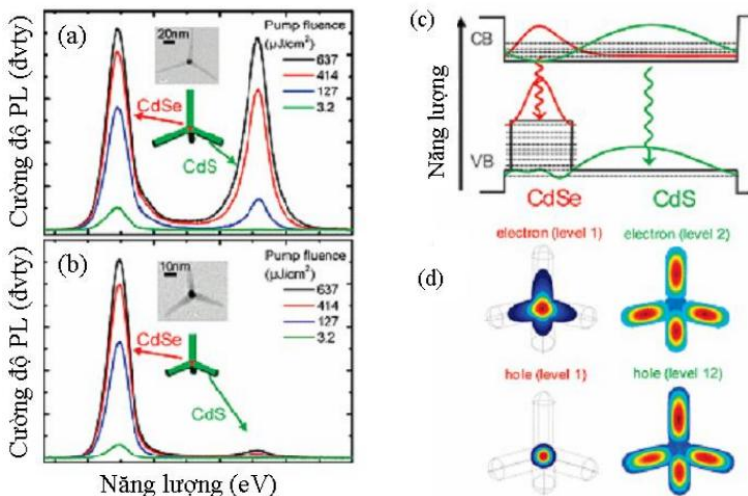
đỉnh hấp thụ và hai đỉnh PL, Pang quang sát thấy hai đỉnh hấp thụ và một đỉnh PL. Để giải thích cơ chế chuyển dời quang trong TP, dựa trên hiệu ứng làm đầy trạng thái Tani kết luận rằng, đỉnh phát xạ tại năng lượng thấp được quy cho chuyển dời exciton gián tiếp qua biên tiếp giáp, đỉnh phát xạ tại năng lượng cao tương ứng với chuyển dời exciton trực tiếp trong cánh tay. Do đó, bản chất các chuyển dời quang trong TP đồng chất là vấn đề còn chưa rõ ràng.

Tetrapod dị chất

Khác với TP đồng chất, TP dị chất có thể là cấu trúc nano loại I, loại II hoặc giả loại II phụ thuộc vào các vật liệu được sử dụng, kích thước và ứng suất tại bề mặt tiếp giáp lõi/nhánh. Trong trường hợp TP CdSe/CdS, do độ cao của hàng rào thế đối với lỗ trống đủ lớn ($\sim 0,5$ eV) nên lỗ trống bị giam giữ trong lõi CdSe và TP CdSe/CdS là cấu trúc nano loại I hoặc loại II. Hệ quả là phổ huỳnh quang dừng của TP CdSe/CdS thường chỉ có một đỉnh do tái hợp phát xạ trong lõi như được trình bày trên Hình 1.22.



Hình 1.22. Phổ hấp thụ và phổ PL của TP CdSe/CdS có đường kính lõi CdSe ~ 4 nm và chiều dài nhánh CdS bằng 24 nm.



Hình 1.23. (a,b) Sự phụ thuộc công suất kích thích của phổ PL của hai TP CdSe/CdS có đường kính của lõi ~ 4 nm và chiều dài nhánh khác nhau ((a) 55 nm, (b) 28 nm); (c,d) Giản đồ vùng năng lượng và phân bố các hàm sóng điện tử và lỗ trống.

Tuy nhiên, phổ PL với cấu trúc hai đỉnh đã nhận được đối với các TP CdSe/CdS có kích thước lớn (Hình 1.23). Sự giảm tái hợp Auger trong TP CdSe/CdS có thể tích lớn và sự làm đầy các trạng thái không gian được cho là nguyên nhân xuất hiện đỉnh phát xạ thứ hai tại năng lượng cao.

CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM

Chương 2 trình bày các giải pháp công nghệ và thực nghiệm đã tiến hành để nghiên cứu chế tạo TP đồng chất, TP dị chất, TPQW trên cơ sở các hợp chất bán dẫn CdSe và CdS. Phần thứ hai của chương đề cập các phương pháp khảo sát đặc trưng của vật liệu, điều kiện đo và các thông tin cần thiết.

2.1. Chế tạo

2.1.1. Nguyên liệu và hóa chất

Nhằm xây dựng công nghệ sạch, an toàn, rẻ hơn và có khả năng chế tạo NC với số lượng lớn, gần 15 năm trước dung môi không liên kết ODE và CdO đã được đề xuất sử dụng trong công nghệ hóa ướt. Theo xu hướng sử dụng công nghệ sạch, các đối tượng nghiên cứu của luận án cũng được nghiên cứu chế tạo khi sử dụng hệ phản ứng ODE-OA-TOP.

2.1.3. Tetrapod CdSe

Như nhận xét trong Chương 1, tính chất quang của TP CdSe bị chi phối không chỉ bởi sự khác nhau về cấu trúc tinh thể, số chiều giam giữ hạt tải trong lõi và các nhánh mà còn bởi kích thước của lõi và các nhánh. Như đã biết, kích thước của TP rất nhạy với điều kiện chế tạo. Vì vậy, các hệ mẫu TP CdSe đã được chế tạo với các nhiệt độ và nồng độ tiền chất ban đầu khác nhau nhằm tìm hiểu kích thước có phải là nguyên nhân gây ra sự tán mạn trong các công bố về tính chất quang của TP hay không, đồng thời làm sáng tỏ bản chất các chuyển dời quang trong TP. Bảng 2.1 trong luận án trình bày điều kiện chế tạo các mẫu TP CdSe.

2.1.4. Tetrapod dị chất

Các công bố trước đây cho thấy các nhánh của TP dị chất thường được chế tạo khi sử dụng axit phosphonic. Đây là loại hóa chất đắt tiền, có giá bán tại Việt Nam từ 2 đến 3,5 triệu đồng/1 ml tùy thuộc loại, và do đó chi phí cho một thí nghiệm chế tạo TP dị chất là khá lớn (~ 8-10 triệu đồng/1 thí nghiệm). Vì vậy, rất khó thực hiện các nghiên cứu công nghệ một cách có hệ thống cũng như chế tạo số lượng TP lớn cho các mục đích ứng dụng. Nhằm tìm kiếm giải pháp kinh tế hơn, TP dị chất đã được chế tạo bằng cách sử dụng lõi ZB-

CdSe với bốn mầm có cấu trúc WZ, và việc phát triển các nhánh được thực hiện trong hệ phản ứng ODE-OA-TOP.

- Chế tạo lõi CdSe có cấu trúc ZB (lõi ZB-CdSe) với bốn mầm tinh thể CdSe có cấu trúc WZ (mầm tinh thể WZ-CdSe) trên các mặt (111) của lõi được thực hiện trong hệ phản ứng ODE-OA-TOP. Vấn đề then chốt là sau giai đoạn tạo lõi CdSe thì nồng độ monomer trong dung dịch phản ứng phải ở mức thấp để tránh sự phát triển các nhánh CdSe từ các mầm tinh thể WZ-CdSe đã được hình thành trên các mặt (111) của lõi. Điều này có thể thực hiện bằng cách đồng thời tăng nhiệt độ phản ứng và giảm nồng độ OA.

- Chế tạo các nhánh được sử dụng quy trình liên tiếp (tức là các nhánh được chế tạo tiếp ngay sau khi kết thúc giai đoạn chế tạo lõi).

2.1.5. Tetrapod-giếng lượng tử

Tetrapod-giếng lượng tử (TPQW) là loại cấu trúc nano mới với QW được tạo ra trên các nhánh nhằm nhận được phổ phát xạ có cấu trúc hai đỉnh. Tương tự như TP dị chất, qui trình chế tạo liên tiếp được áp dụng cho TPQW.

Cường độ huỳnh quang do tái hợp phát xạ trong QW phụ thuộc vào độ sâu của giếng thế và có thể chủ động thay đổi thông qua lượng tiền chất TOPSe được bơm bổ sung.

CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO TETRAPOD

CdSe, CdSe/CdS VÀ TETRAPOD-GIẾNG LƯỢNG TỬ

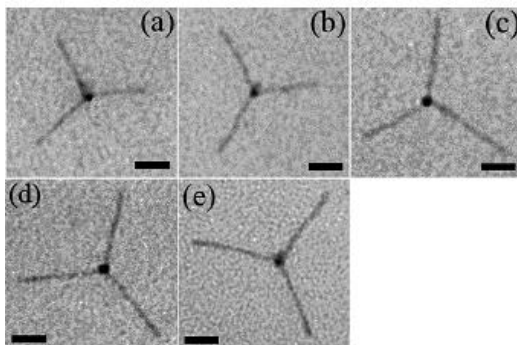
LÕI (ZB-CdSe)/NHÁNH (WZ-CdSe/CdSe_{1-x}S_x/CdSe_{1-y}S_y/CdSe_{1-z}S_z)

Chương 3 trình bày kết quả nghiên cứu các vấn đề còn chưa rõ ràng liên quan đến công nghệ chế tạo TP đồng chất, TP dị chất và TPQW trên cơ sở các hợp chất bán dẫn CdSe và CdS.

3.1. Tetrapod CdSe

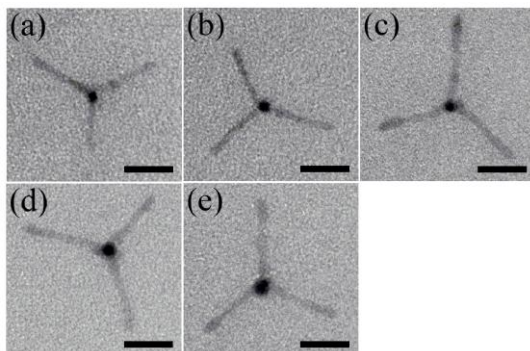
Hiểu biết về ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian phản ứng đến kích thước lõi và các nhánh cho khả năng chủ động điều khiển kích thước của TP CdSe để nhận được tính chất quang mong muốn. Vì vậy đây là một trong các vấn đề được quan tâm nghiên cứu trong luận án.

Hình 3.2 là ảnh TEM của một số mẫu TP CdSe thuộc hệ mẫu T1 được chế tạo tại 200°C với các thời gian phản ứng khác nhau (được trình bày Bảng 2.1 trong luận án). Trong giai đoạn đầu của phản ứng thì chiều dài trung bình của các nhánh tăng lên khi tăng thời gian phản ứng, đạt giá trị lớn nhất (~ 50 nm) tại 30 phút, nhưng sau đó chiều dài các nhánh bị giảm tại các thời gian phản ứng dài hơn.



Hình 3.2. Ảnh TEM của 5 mẫu TP CdSe thuộc hệ mẫu T1 được chế tạo tại $200^{\circ}\text{C}/200^{\circ}\text{C}$ với các thời gian phản ứng khác nhau: (a) 6 phút, (b) 12 phút, (c) 30 phút, (d) 60 phút, và (e) 180 phút. Thang đo 20 nm.

Sự thay đổi kích thước của TP CdSe được quan sát rõ ràng hơn đối với hệ mẫu T2 chế tạo tại nhiệt độ cao hơn.



Hình 3.3. Ảnh TEM của 5 mẫu TP CdSe thuộc hệ mẫu T2 được chế tạo tại $260^{\circ}\text{C}/220^{\circ}\text{C}$ với các thời gian phản ứng khác nhau: (a) 3 phút, (b) 6 phút, (c) 20 phút, (d) 45 phút, và (e) 60 phút. Thang đo 20 nm.

3.2. Tetrapod dị chất

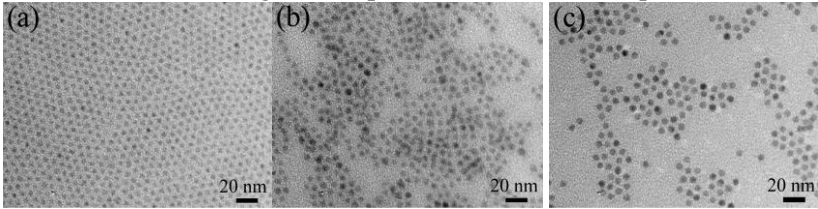
Việc chế tạo TP dị chất theo qui trình hai bước có liên quan đến các vấn đề là: (i) Vai trò của OA và TOP đối với cấu trúc tinh thể của NC CdSe; và (ii) Ảnh hưởng của nồng độ tiền chất và OAm đến sự phát triển các nhánh CdS từ lõi CdSe.

3.2.1. Vai trò của axit oleic và tri-n-octylphosphine đối với cấu trúc tinh thể của NC CdSe

Vấn đề cần quan tâm tiếp theo là vai trò của OA và TOP đối với cấu trúc tinh thể của NC CdSe. Lõi CdSe được chế tạo trong hệ phản ứng hết sức đơn giản là ODE-OA. Việc sử dụng dung môi không liên kết ODE và sự hoàn toàn không có mặt TOP trong hệ phản ứng là rất thuận lợi để khảo sát vai trò của OA. Như đề cập trong Chương 1, ảnh hưởng của điều kiện chế tạo đến cấu trúc tinh thể của các vật liệu bán dẫn A_2B_6 , đặc biệt là CdSe, còn chưa rõ ràng. Vì vậy các thí nghiệm khảo sát đã được thiết kế như sau: (i) Tại một nhiệt độ và nồng độ OA xác định, thay đổi thời gian phản ứng; (ii) Giữ nguyên nồng độ OA và thay đổi nhiệt độ chế tạo; và (iii) Tại một nhiệt độ xác

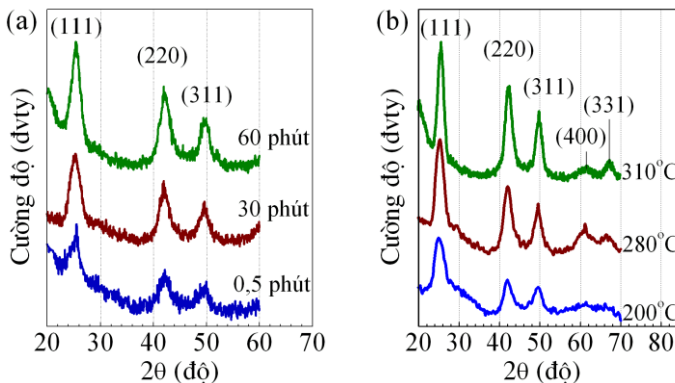
định, thay đổi nồng độ OA. Vai trò của các ligand OA và TOP sẽ được đánh giá dựa trên hình dạng và cấu trúc tinh thể của NC CdSe.

Ảnh TEM của các mẫu NC CdSe được chế tạo tại 280°C với các thời gian phản ứng khác nhau (được trình bày trên Hình 3.5 của luận án), và tại các nhiệt độ khác nhau (Hình 3.6) cho thấy các NC CdSe đều có dạng cầu và phân bố kích thước hẹp.



Hình 3.6. Ảnh TEM của các NC CdSe được chế tạo với $[OA]=0,05$ M tại các nhiệt độ và thời gian phản ứng: (a) 200°C, 30 phút; (b) 280°C, 20 phút; và (c) 310°C, 5 phút.

Giản đồ XRD của các mẫu NC CdSe trên Hình 3.7 thể hiện cấu trúc ZB với các đỉnh nhiễu xạ tại 25,3; 42,1; 49,5; 61 và 66,7° tương ứng với các chỉ số Miller (111), (220), (311), (400) và (331).



Hình 3.7. Giản đồ XRD của các mẫu NC CdSe tương ứng với: (a) Hình 3.5; và (b) Hình 3.6.

Từ các bằng chứng thực nghiệm nhận được có thể kết luận trong hệ phản ứng ODE-OA, $T \leq 310^\circ\text{C}$, và $[OA] \leq 0,4$ M thì các NC CdSe với kích thước nhỏ hơn 7 nm có cấu trúc ZB. Kết quả này phù hợp

với công bố của Lim nhưng trái với kết quả được công bố của hai nhóm tác giả Nag và Shanavas. Như có thể thấy từ Bảng 3.1 trong luận án, điều kiện chế tạo NC CdSe được khảo sát trong luận án bao hàm các điều kiện chế tạo NC của các tác giả khác. Do đó có thể lý giải nguyên nhân tại sao kết luận về vai trò của OA đối với cấu trúc tinh thể của NC CdSe trong công bố của Nag khác với các kết quả thực nghiệm của công bố của Lim và của luận án.

Hiện nay sự chuyển pha tự phát từ cấu trúc ZB sang cấu trúc WZ để tạo ra bốn nhánh từ bốn mặt tinh thể (111) của lõi ZB-CdSe là vấn đề còn chưa rõ ràng. Dựa vào vai trò của OA và TOP đối với cấu trúc tinh thể của NC CdSe chúng tôi đề xuất cơ chế tạo thành TP CdSe trong hệ phản ứng ODE-OA-TOP như sau: Trong giai đoạn đầu của phản ứng các vi tinh thể CdSe được tạo ra có cấu trúc ZB. Khi kích thước của chúng đạt đến giá trị nào đó thì liên kết của các phân tử TOP với các mặt tinh thể xác định sẽ tạo ra “khuôn mềm”. Thế hóa học cao của monomer trong dung dịch phản ứng gây ra sự chuyển pha từ cấu trúc ZB sang cấu trúc WZ trên các mặt tinh thể (111) của lõi. Sự phát triển NC rất nhanh theo trục c của cấu trúc WZ sẽ làm giảm thế hóa học trong dung dịch phản ứng và tạo ra các nhánh của TP CdSe.

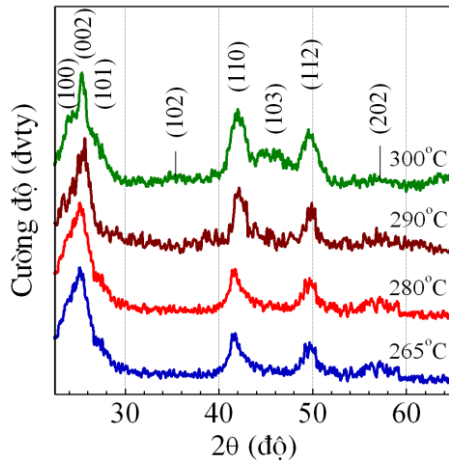
3.2.2. Ảnh hưởng của nồng độ tiền chất và oleylamine đến sự phát triển các nhánh CdS từ lõi CdSe

Kết quả nghiên cứu chế tạo lõi

Có thể nói việc tạo được lõi ZB-CdSe dạng cầu có các mầm tinh thể cấu trúc WZ trên bốn mặt (111) của lõi có ý nghĩa quyết định đối với thành công của thí nghiệm này.

Giản đồ XRD của các NC CdSe chế tạo tại các nhiệt độ khác nhau được trình bày trên Hình 3.14. Kết quả nhận được phản ánh cấu trúc tinh

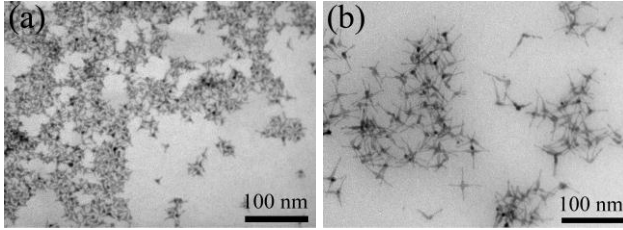
thể của các mẫu bao gồm hai pha ZB và WZ, đồng thời tỉ phần pha WZ có giá trị lớn nhất đối với mẫu chế tạo tại 300°C.



Hình 3.14. *Giản đồ XRD của các NC CdSe được chế tạo tại các nhiệt độ khác nhau. Nhiệt độ phản ứng được ghi tương ứng trên mỗi giản đồ.*

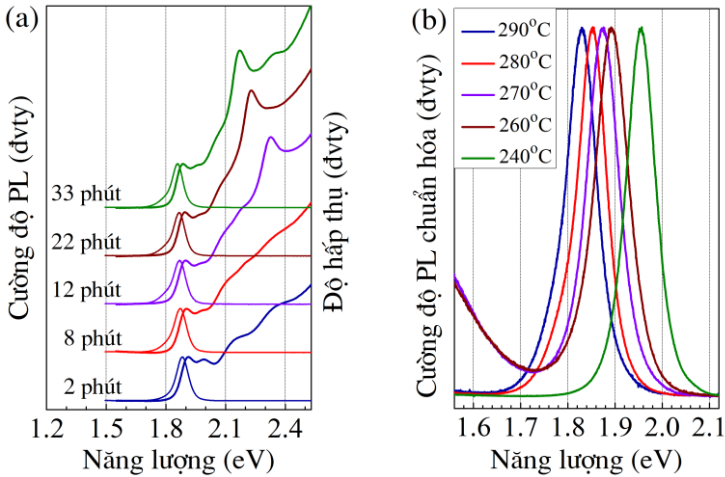
Kết quả nghiên cứu chế tạo các nhánh

Ngay sau khi giai đoạn chế tạo lõi CdSe kết thúc, các nhánh của TP dị chất được tiếp tục tạo ra bằng cách bơm nhanh dung dịch tiền chất S vào dung dịch phản ứng chứa lõi CdSe tại 200°C. Như một ví dụ minh họa, trên Hình 3.18 trình bày ảnh TEM của hai mẫu TP dị chất đại diện được chế tạo theo qui trình liên tiếp. Việc sử dụng lõi CdSe cấu trúc ZB với các mầm tinh thể cấu trúc WZ trên bốn mặt tinh thể (111) của lõi đã cho phép dễ dàng tạo ra các TP dị chất với hiệu suất khá cao mà không cần phải sử dụng axit phosphonic. Bằng cách thay đổi điều kiện chế tạo như nồng độ, kích thước lõi CdSe, nồng độ các tiền chất và thời gian phản ứng có thể chủ động chế tạo các TP dị chất có kích thước khác nhau như được minh họa trên các Hình 3.18(a) và 3.18(b).



Hình 3.18. Ảnh TEM của hai mẫu TP CdSe/CdSe_{1-x}S_x đại diện được chế tạo theo qui trình liên tiếp.

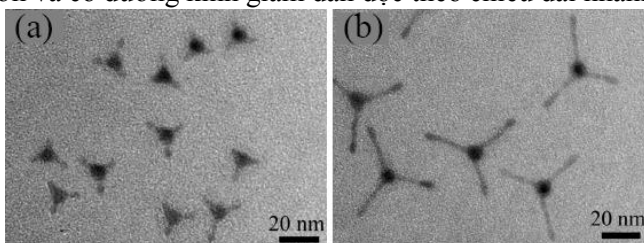
Trên Hình 3.21(a) trình bày phổ hấp thụ và phổ PL của các mẫu lấy tại các thời điểm phản ứng khác nhau (thời gian phản ứng được tính từ thời điểm bơm dung dịch tiền chất Se vào bình phản ứng và được ghi tương ứng trên mỗi đồ thị). Phổ PL của các mẫu TP CdSe/CdSe_{1-x}S_x nhận được từ các thí nghiệm này được trình bày trên Hình 3.21(b).



Hình 3.21. (a) Phổ hấp thụ và phổ PL của các mẫu NC nhận được tại các thời điểm phản ứng khác nhau; và (b) Phổ PL của các TP CdSe/CdSe_{1-x}S_x được chế tạo với các nhiệt độ ban đầu khác nhau.

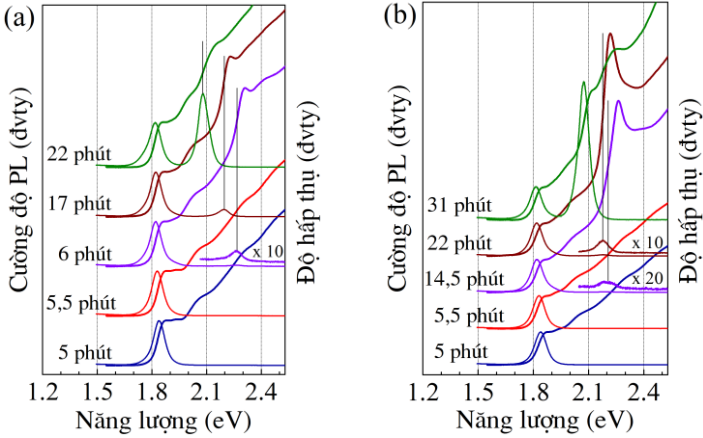
3.3. Tetrapod-giếng lượng tử

TPQW cũng được chế tạo theo qui trình liên tiếp. QW được tạo ra trên các nhánh bằng cách bơm bổ sung một lượng tiền chất TOPSe giữa hai lần bơm dung dịch tiền chất S. Độ sâu của giếng thế phụ thuộc vào nhiệt độ tạo lõi CdSe và nồng độ Se được bơm bổ sung trong giai đoạn chế tạo các nhánh. Ảnh TEM của các TPQW loại 1 và loại 2 trên Hình 3.22 cho thấy các TPQW có hình dạng và kích thước khá đồng đều. Như được chờ đợi, các nhánh của TPQW loại 1 ngắn hơn và có đường kính giảm dần dọc theo chiều dài nhánh.



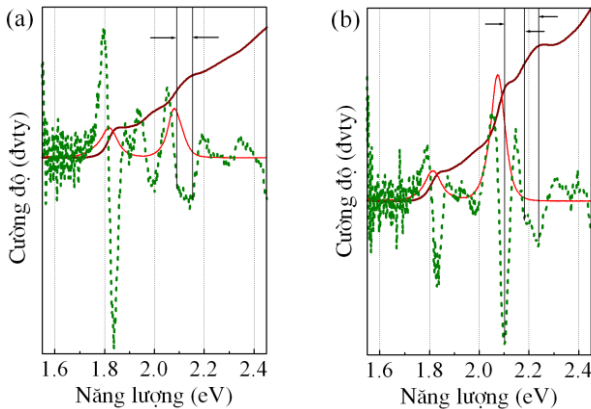
Hình 3.22. Ảnh TEM của (a) TPQW loại 1 và (b) TPQW loại 2.

Trên Hình 3.23 trình bày phổ hấp thụ và phổ PL của các mẫu TPQW loại 1 và loại 2 được lấy tại các thời điểm phản ứng khác nhau. Khi thời gian phản ứng tăng từ 5 đến 22 phút thì đỉnh hấp thụ thứ nhất của TPQW loại 1 dịch từ 1,888 về 1,858 eV, còn đỉnh huỳnh quang phía năng lượng thấp dịch từ 1,84 về giá trị 1,818 eV (Hình 3.23(a)). Đồng thời đỉnh huỳnh quang này trở nên bất đối xứng hơn khi thời gian phản ứng tăng lên. Sự bơm dung dịch tiền chất S tại phút thứ 6 của phản ứng làm xuất hiện đỉnh hấp thụ mới tại 2,315 eV và kèm theo là sự xuất hiện đỉnh huỳnh quang mới tại 2,264 eV. Sự tăng thời gian phản ứng lên 22 phút làm dịch đỉnh phát xạ mới tại năng lượng cao về 2,08 eV và gây ra sự mở rộng đỉnh hấp thụ mới thành một dải hấp thụ tại $\sim 2,1$ eV.



Hình 3.23. Sự thay đổi phổ hấp thụ và phổ PL theo thời gian phản ứng của: (a) TPQW loại 1; và (b) TPQW loại 2..

Để có bức tranh về giếng thế và đánh giá độ sâu của nó, trên Hình 3.24 trình bày các phổ huỳnh quang, phổ hấp thụ và đạo hàm bậc hai của phổ hấp thụ của các mẫu TPQW loại 1 và loại 2 nhận được tại các thời gian phản ứng 22 và 31 phút.



Hình 3.24. Phổ hấp thụ (đường liền nét màu nâu), đạo hàm bậc hai của phổ hấp thụ (đường đứt nét màu xanh) và phổ PL (đường liền nét màu đỏ) của: (a) mẫu TPQW loại 1 tại 22 phút; và (b) mẫu TPQW loại 2 tại 31 phút. Các mũi tên chỉ đáy và các thành giếng thế.

**CHƯƠNG 4: KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT QUANG
CỦA TETRAPOD CdSe, CdSe/CdSe_{1-x}S_x VÀ
TETRAPOD-GIẾNG LƯỢNG TỬ LỖI (ZB-CdSe)/NHÁNH
(WZ-CdSe/CdSe_{1-x}S_x/CdSe_{1-y}S_y/CdSe_{1-z}S_z)**

Chương 4 trình bày các đặc trưng hấp thụ và PL của các TP CdSe, TP CdSe/CdSe_{1-x}S_x, TPQW ZB-CdSe/WZ-CdSe/CdSe_{1-x}S_x/CdSe_{1-y}S_y/CdSe_{1-z}S_z có kích thước khác nhau và sự phụ thuộc phổ PL của chúng vào công suất kích thích quang và nhiệt độ. Các vấn đề được bàn luận bao gồm bản chất các chuyển dời quang trong TP, sự tái chuẩn hóa vùng cấm, hiệu ứng uốn cong vùng năng lượng, ứng suất trong cấu trúc nano dị chất, hiện tượng chống dập tắt huỳnh quang và hiện tượng dập tắt huỳnh quang do nhiệt độ.

4.1. Tetrapod CdSe

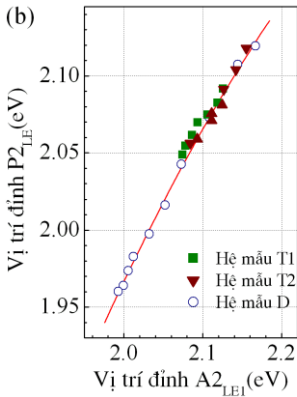
4.1.2. Bản chất các chuyển dời quang

Quan sát đặc trưng phổ hấp thụ và PL một cách hệ thống của các hệ mẫu TP CdSe được chế tạo với các điều kiện khác nhau, và so sánh với đặc trưng phổ của các QD CdSe chúng tôi đã nhận được sự khác biệt. Đó là xuất hiện hai đỉnh PL trong đặc trưng phổ TP CdSe. Đỉnh xuất hiện tại năng lượng thấp được quy cho chuyển dời phát xạ gián tiếp của các hạt tải qua biên tiếp giáp, trong khi đó đỉnh phát xạ tại năng lượng cao được quy cho chuyển dời trực tiếp của các hạt tải trong lõi. Để giải thích nguồn gốc sự xuất hiện đỉnh PL tại năng lượng cao, chúng tôi đã xem xét đến độ dịch Stokes của NC. Nếu đỉnh PL tại năng lượng cao là do chuyển dời trực tiếp của các hạt tải định vị trong cánh tay thì độ dịch giả Stokes của TP phải trùng với độ dịch Stokes của thanh. Ngược lại, nếu đỉnh PL xuất hiện tại năng

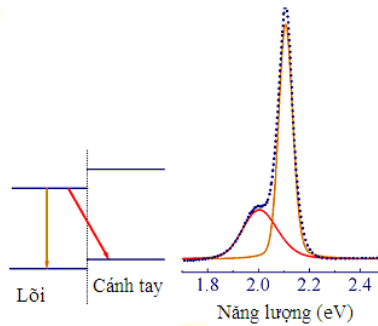
lượng cao là do chuyển dời trực tiếp của các hạt tải trong lõi thì độ dịch giả Stokes của TP trùng với độ dịch Stokes của QD.

Kết quả nghiên cứu của chúng tôi về sự phụ thuộc đỉnh phát xạ P_{HE} vào đỉnh hấp thụ trên Hình 4.5(b) cho thấy độ dịch giả Stokes của TP trùng với độ dịch Stokes của QD. Chúng tôi đi đến kết luận rằng, đỉnh phát xạ tại năng lượng cao là chuyển dời trực tiếp của các hạt tải trong lõi CdSe.

Hình 4.6 minh họa các chuyển dời quang trong TP CdSe. Đỉnh phát xạ P_{1LE} (màu đỏ) tương ứng với chuyển dời phát xạ qua bề mặt tiếp giáp lõi/nhánh và được chỉ ra bằng mũi tên màu đỏ. Còn đỉnh phát xạ P_{2LE} (màu cam) tại năng lượng cao hơn sẽ tương ứng với tái hợp phát xạ của các điện tử và lỗ trống tập trung trong lõi của TP và được chỉ ra bằng mũi tên cùng màu.

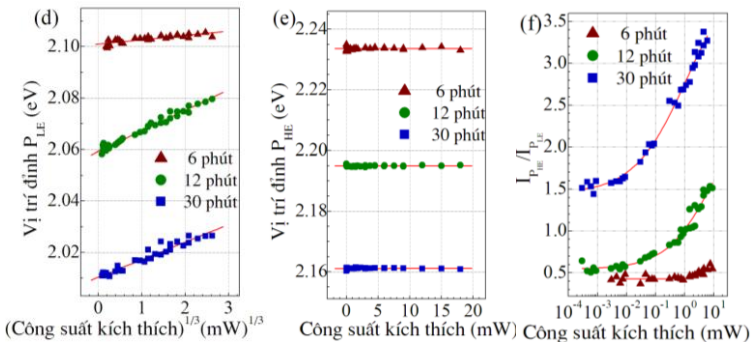


Hình 4.5. (b) Mối liên quan giữa năng lượng phát xạ P_{2LE} và năng lượng hấp thụ A_{2LE1} của hai hệ mẫu T1 và T2. Đường liên nét chỉ ra xu hướng thay đổi năng lượng phát xạ theo năng lượng hấp thụ của QD thuộc hệ mẫu D.



Hình 4.6. Giản đồ vùng năng lượng và phổ PL có cấu trúc hai đỉnh của TP CdSe. Các chuyển dời quang được biểu diễn bằng các mũi tên.

Kết quả khảo sát sự phụ thuộc phổ PL của 3 mẫu TP khác nhau vào công suất kích thích trên Hình 4.7(a-c) (được trình bày trong luận án) lại một lần nữa khẳng định nhận định của chúng tôi hoàn toàn đúng. Bằng cách làm khớp phổ PL sử dụng hàm hỗn hợp Gauss - Lorentz, kết quả nhận được sự thay đổi các đặc trưng được đưa ra trên Hình 4.7(d-f). Hình 4.7(d) cho thấy vị trí đỉnh P_{LE} tăng tuyến tính theo công suất kích thích, phản ánh phát xạ loại II. Trong khi đó, vị trí đỉnh P_{HE} không đổi theo công suất kích thích, phản ánh phát xạ loại I. Hình 4.7(f) thể hiện sự cạnh tranh của các kênh tái hợp phát xạ khi công suất kích thích quang tăng.

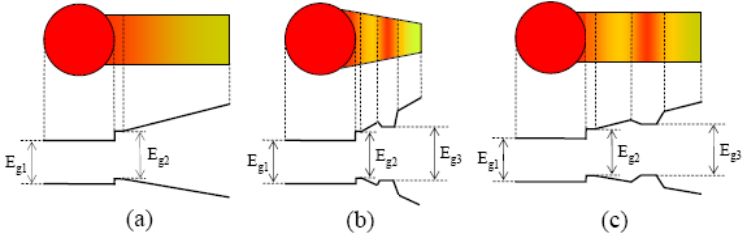


Hình 4.7. (d) và (e) tương ứng là vị trí năng lượng của các đỉnh P_{1LE} , P_{2LE} , và (f) là tỉ số các cường độ tích phân $I_{P_{1LE}} / I_{P_{2LE}}$ của các mẫu. Các đường liền nét thể hiện xu hướng thay đổi các đặc trưng phổ theo công suất kích thích.

4.2. Tetrapod dị chất và tetrapod-giếng lượng tử

Các mẫu nghiên cứu tính chất quang của TP dị chất và TP QW là ba cặp mẫu lõi và TP dị chất được trình bày trong Bảng 4.1 của luận án.

Trên Hình 4.10 là các giản đồ cấu trúc vùng năng lượng của ba mẫu TG, TW1 và TW2.



Hình 4.10. *Giản đồ cấu trúc vùng năng lượng của các mẫu: (a) TG; (b) TW1 và (c) TW2 được mô tả với lõi và một nhánh của TP. E_{g1} , E_{g2} và E_{g3} tương ứng là năng lượng vùng cấm của lõi ZB-CdSe, phần nhánh WZ-CdSe_{1-x}S_x giàu Se tiếp giáp với lõi, và của giếng thế.*

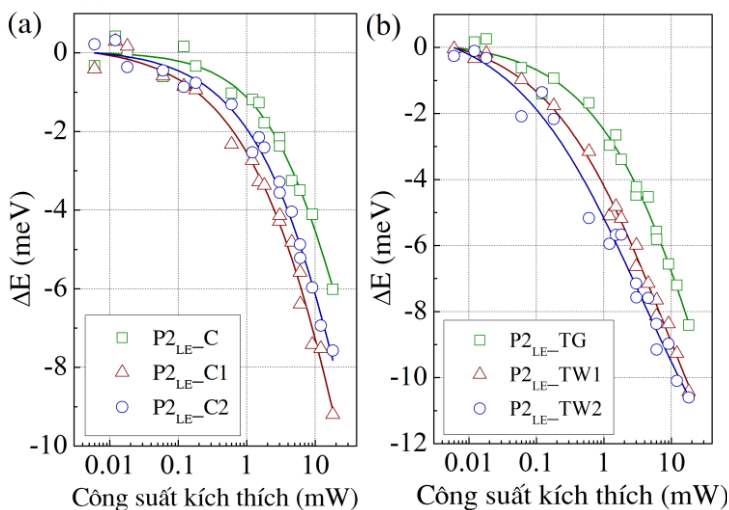
Khác với mẫu TG, hai mẫu TPQW có thêm miền tích cực quang trên các nhánh với độ rộng vùng cấm E_{g3} . Vùng cấm của nhánh TP mở rộng dần do sự tăng hàm lượng S theo chiều dài nhánh. Sự giảm đường kính nhánh góp phần mở rộng hơn nữa vùng cấm của mẫu TW1 (Hình 4.10(b)).

4.2.2. Sự tái chuẩn hóa vùng cấm

Trên Hình 4.11 và 4.15(a) được trình bày trong luận án thể hiện sự thay đổi phổ PL theo công suất kích thích quang tại nhiệt độ phòng đối với các cặp mẫu C-TG và C1-TW1 và C2-TW2. Sự dịch đỉnh phát xạ P_{LE} về phía năng lượng thấp khi tăng công suất kích thích (được trình bày trên Hình 4.12 trong luận án) thể hiện sự tái chuẩn hóa vùng cấm của lõi CdSe cả trước và sau khi phát triển các nhánh của TP dị chất và TPQW. Độ dịch năng lượng (ΔE) của đỉnh phát xạ P_{2LE} của các cặp mẫu C-TG và C1-TW1 theo công suất kích thích được trình bày trên Hình 4.16 (được trình bày trong luận án). Kết quả tương tự cũng nhận được đối với cặp mẫu C2-TW2.

Như đã thảo luận ở trong luận án về ảnh hưởng của “lớp vỏ” CdSe đến sự tái chuẩn hóa vùng cấm của lõi CdSe là phù hợp với kết quả so sánh trên Hình 4.17(a). Mẫu C2 có sự thay đổi nhiệt độ theo thời

gian giống như mẫu C và có thời gian phản ứng bằng mẫu C1, nhưng có giá trị nhiệt độ ban đầu thấp hơn (xem Hình 2.2(b) và Bảng 4.1). Rất có khả năng là điều kiện chế tạo mẫu C2 tạo ra “lớp vỏ” CdSe có độ dày trung gian so với độ dày các “lớp vỏ” CdSe của mẫu C và C1. Tương ứng, đường cong mô tả sự thay đổi ΔE theo công suất kích thích của mẫu C2 nằm giữa các đường cong của mẫu C và C1 trên Hình 4.17(a).



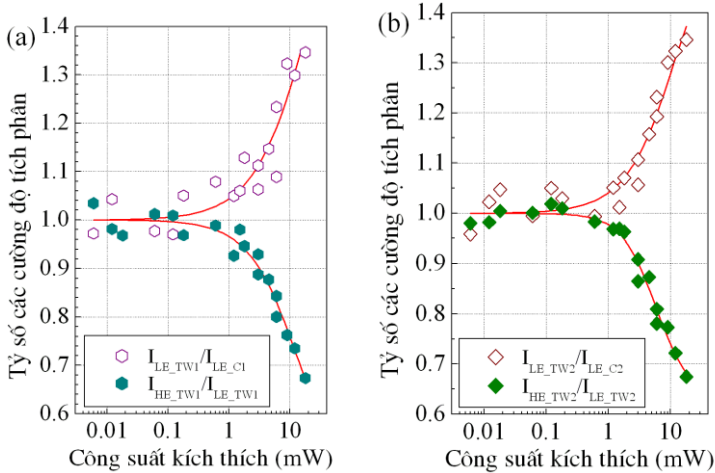
Hình 4.17. So sánh sự phụ thuộc độ dịch năng lượng ΔE của đỉnh phát xạ $P2_{LE}$ vào công suất kích thích đối với: (a) các mẫu lõi; và (b) các mẫu TP. Các đường liền nét chỉ ra xu hướng thay đổi ΔE theo công suất kích thích.

Mức độ tái chuẩn hóa vùng cấm của lõi TP được quyết định chủ yếu bởi mật độ hạt tải trong lõi tham gia vào quá trình tái hợp phát xạ, và do đó phụ thuộc vào chất lượng tinh thể của TP, kích thước lõi và trường cuốn trên các nhánh của nó. Kết quả so sánh trên Hình 4.17(b) cho thấy vai trò của trường cuốn đối với hiệu suất tập trung

hạt tải về phía lõi TP. Trường cuộn trên các nhánh của mẫu TW1 và TW2 có độ dốc lớn hơn so với trường cuộn của mẫu TG (xem Hình 4.10) nên gây ra sự tái chuẩn hóa vùng cấm mạnh đối với các mẫu TPQW.

4.2.3. Sự truyền hạt tải từ giếng thế vào lõi

Để tìm mối liên quan giữa các đỉnh phát xạ của TPQW, các tỉ số cường độ phát xạ tích phân I_{LE_TW1}/I_{LE_C1} và I_{HE_TW1}/I_{LE_TW1} đã được so sánh đối với cặp mẫu C1-TW1 trên Hình 4.19(a). Tương tự, Hình 4.19(b) so sánh các tỉ số cường độ phát xạ tích phân I_{LE_TW2}/I_{LE_C2} và I_{HE_TW2}/I_{LE_TW2} đối với cặp mẫu C2-TW2.



Hình 4.19. Sự thay đổi tỉ số các cường độ tích phân: (a) I_{LE_TW1}/I_{LE_C1} và I_{HE_TW1}/I_{LE_TW1} ; (b) I_{LE_TW2}/I_{LE_C2} và I_{HE_TW2}/I_{LE_TW2} theo công suất kích thích. Các đường liền nét chỉ xu hướng thay đổi các tỉ số cường độ phát xạ.

Sự đối xứng gương cả về dáng điệu và giá trị của hai nhánh trên các Hình 4.19(a) và 4.19(b) thể hiện sự truyền năng lượng từ QW trên các nhánh đến lõi của TP. Sự lệch khỏi quan hệ tuyến tính này

của tỉ số các cường độ phát xạ trên Hình 4.19 chứng tỏ cơ chế truyền năng lượng chủ yếu tại các công suất kích thích lớn hơn $\sim 0,5$ mW là sự truyền hạt tải từ QW trên các nhánh vào lõi của TPQW.

KẾT LUẬN

Các kết quả mới của luận án là:

1. Đề xuất giải pháp công nghệ tạo mầm tinh thể có cấu trúc WZ trên bốn mặt (111) của NC ZB-CdSe, cụ thể là giảm nồng độ OA và tăng nhiệt độ phản ứng. Giải pháp này cho phép chế tạo liên tiếp lõi và các nhánh của TP, đồng thời không phải sử dụng axit phosphonic có giá thành cao.
2. Tạo ra cấu trúc nano mới là TPQW với giếng thế trên các nhánh của TP. Bằng cách điều khiển phân bố các nguyên tố hóa học theo chiều dài nhánh có thể chủ động thay đổi phân bố hạt tải và tính chất quang của cấu trúc nano này.
3. Làm rõ vai trò của các ligand OA và TOP đối với cấu trúc tinh thể của NC CdSe, cụ thể là OA có tác dụng ổn định pha cấu trúc ZB, còn TOP có tác dụng ổn định pha cấu trúc WZ.
4. Làm rõ bản chất các chuyển dời quang trong TP CdSe. Định huỳnh quang tại năng lượng thấp sinh ra do tái hợp phát xạ qua bề mặt tiếp giáp lõi/nhánh, còn định phát xạ tại năng lượng cao có nguồn gốc từ tái hợp phát xạ bên trong lõi.
5. Sự truyền hạt tải từ các nhánh về phía lõi dưới tác dụng của trường cuốn góp phần làm tăng mức độ tái chuẩn hóa vùng cấm của lõi TP dị chất và TPQW, đồng thời làm giảm tỉ số các cường độ phát xạ của giếng thế và của lõi TPQW khi tăng công suất kích thích quang.
6. Hiện tượng dập tắt huỳnh quang tại nhiệt độ thấp đã được quan sát đối với giếng thế nông trên các nhánh của TPQW và được đoán nhận do sự giải phóng một phần hạt tải khỏi giếng bởi các cơ chế tán xạ hạt tải.