

## 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 [8, 103], laser [25, 52], nguồn phát đơn photon [12], đầu thu quang [4, 30], bộ nhớ dữ liệu quang [24], transistor [117], cảm biến nhiệt độ [76], pin mặt trời [89], cũng như được sử dụng để đánh dấu sinh học và hiện ảnh tế bào [27], v.v... 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 chế tạo và khoa học cơ bản nhằm mở rộng hơn nữa khả năng ứng dụng của lớp vật liệu quan trọng này.

NC dạng tetrapod (TP) trên cơ sở các hợp chất bán dẫn  $A_2B_6$  là một trong các đối tượng vật liệu được kỳ vọng cho các mục đích ứng dụng khác nhau. TP bao gồm lõi dạng cầu có cấu trúc lập phương giả kim (ZB) và bốn nhánh có cấu trúc lục giác (WZ) sắp xếp đối xứng trong không gian. Tùy thuộc vào cấu trúc vùng năng lượng mà các hạt tải điện trong TP có thể bị giam giữ 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 [116]. Tuy nhiên các bằng chứng thực nghiệm được công bố năm 2011 về cấu trúc tinh thể của miền tiếp giáp lõi/nhánh [62] 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.
3. Làm sáng tỏ ảnh hưởng của công suất kích thích quang và nhiệt độ lên các đặc trưng phát xạ của TP.

### ***Nội dung nghiên cứu***

1. Ảnh hưởng của điều kiện chế tạo đến cấu trúc tinh thể của lõi CdSe. Sự thay đổi kích thước của lõi và các nhánh trong quá trình phát triển TP. Tìm giải pháp công nghệ đơn giản, tiết kiệm để chủ động chế tạo TP dị chất theo thiết kế với hiệu suất cao.

2. Bản chất các chuyển dời quang trong TP. Sự phụ thuộc các đặc trưng quang phổ của TP vào kích thước. Ảnh hưởng của công suất kích thích quang đến các đặc trưng phát xạ. 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). Ảnh hưởng của điều kiện chế tạo đến cấu trúc tinh thể của NC CdSe được khảo sát trong hệ phản ứng ODE-axit oleic (OA) tại các nhiệt độ và nồng độ OA khác nhau. Ba giải pháp công nghệ và hai qui trình chế tạo nhánh CdS từ lõi CdSe đã được thử nghiệm.

Hình dạng, kích thước, cấu trúc tinh thể và đặc trưng quang phổ của các mẫu được khảo sát bằng các phương pháp như hiển vi điện tử truyền qua (TEM), nhiễu xạ tia X (XRD), hấp thụ quang, quang huỳnh quang (PL) và kích thích quang huỳnh quang (PLE). Tính chất huỳnh quang của các mẫu được nghiên cứu dựa trên số liệu đo phổ PL theo công suất kích thích quang và nhiệt độ. Các kết quả thực nghiệm được thảo luận trong mối liên quan với điều kiện chế tạo và được so sánh với kết quả công bố của các tác giả khác để rút ra các thông tin khoa học cần thiết.

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

Các kết quả nghiên cứu đã tạo ra cấu trúc nano mới là TPQW và góp phần giải quyết một vài vấn đề về công nghệ chế tạo và tính chất quang của TP như vai trò của OA và tri-n-octylphosphine (TOP) đối với cấu trúc tinh thể của NC CdSe, cơ chế thay đổi kích thước lõi và các nhánh trong quá trình phát triển của TP, bản chất các chuyển dời quang trong TP, sự phụ thuộc các đặc trưng quang phổ của TP vào kích thước, công suất kích thích quang và nhiệt độ trong mối liên quan với cấu trúc vùng năng lượng.

## ***Bố cục của luận án***

Luận án gồm 134 trang, 81 đồ thị, hình vẽ, 07 bảng, 1 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* (29 trang) đề cập một số vấn đề về 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 được trình bày trong mối liên quan với cấu trúc điện tử, công suất kích thích quang và nhiệt độ mẫu.

*Chương 2* (14 trang) trình bày các giải pháp công nghệ và thực nghiệm đã tiến hành để nghiên cứu chế tạo TP đồng chất, TP dị chất và tetrapod-giếng lượng tử (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.

*Chương 3* (26 trang) trình bày và thảo luận kết quả nghiên cứu các vấn đề còn chưa rõ ràng về công nghệ chế tạo TP đồng chất, TP dị chất và TPQW trên cơ sở các hợp chất bán dẫn CdSe và CdS.

*Chương 4* (36 trang) trình bày tính chất quang phổ của TP CdSe, TP CdSe/CdSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>, TPQW lõi(ZB-CdSe)/nhánh(WZ-CdSe/CdSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>/CdSe<sub>1-y</sub>S<sub>y</sub>/CdSe<sub>1-z</sub>S<sub>z</sub>) có kích thước khác nhau và sự phụ thuộc các đặc trưng phát xạ của chúng vào công suất kích thích quang và nhiệt độ. Bản chất các chuyển dời quang trong TP, sự phụ thuộc cường độ của hai đỉnh huỳnh quang vào kích thước và công suất kích thích quang, sự tái chuẩn hóa vùng cấm, sự truyền hạt tải trong TPQW, ứng suất trong cấu trúc nano dị chất, hiện tượng chống dập tắt huỳnh quang do nhiệt độ và hiện tượng dập tắt huỳnh quang tại các nhiệt độ thấp đã được phân tích và thảo luận trong chương này.

# CHƯƠNG 1

## TỔNG QUAN VỀ CHẾ TẠO VÀ TÍNH CHẤT QUANG CỦA TETRAPOD

Chương 1 đề cập 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 được trình bày trong mối liên quan với cấu trúc điện tử, công suất kích thích quang và nhiệt độ mẫu.

### 1.1. Chế tạo

#### 1.1.1. Các cơ chế tạo thành tetrapod

Hình 1.1 là minh họa 3D của NC dạng TP. Về mặt hình học TP bao gồm lõi có dạng cầu và bốn nhánh sắp xếp đối xứng trong không gian. NC dạng bốn nhánh 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.

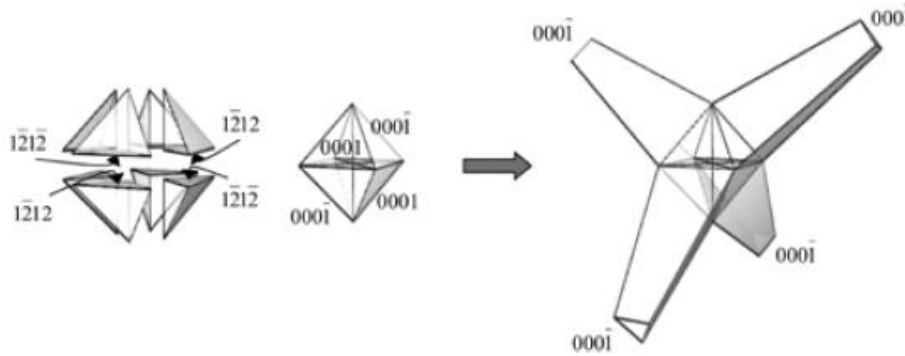


**Hình 1.1.** Hình không gian của NC dạng TP.

Cho đến nay có hai cơ chế được đề xuất để giải thích sự tạo thành NC dạng TP.

Cơ chế thứ nhất: Trong trường hợp các vi tinh thể có cấu trúc WZ thì việc gắn kết tám vi tinh thể theo cách được chỉ ra trên Hình 1.2 và tốc độ phát triển

tinh thể nhanh theo hướng  $[000\bar{1}]$  sẽ tạo ra các NC dạng TP. Cơ chế này cho phép giải thích sự tạo thành TP CdTe khi sử dụng axit methylphosphonic (MPA) và octadecylphosphonic (ODPA) với tỉ lệ mol MPA:ODPA cao [16].

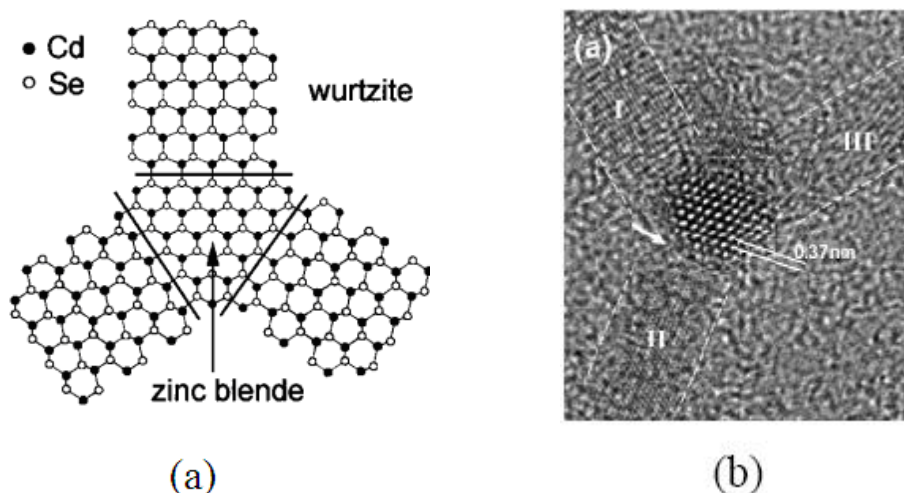


**Hình 1.2.** Mô hình giải thích sự tạo thành TP từ các vi tinh thể có cấu trúc WZ [16].

Cơ chế thứ hai: Trong trường hợp vi tinh thể có cấu trúc 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. Trong giai đoạn tiếp theo sự phát triển nhanh của vi tinh thể có cấu trúc WZ theo hướng  $[000\bar{1}]$  so với các hướng tinh thể khác sẽ tạo ra bốn nhánh của TP. Sự phát triển tinh thể dị hướng từ vi tinh thể ban đầu có cấu trúc ZB theo cơ chế thứ hai được minh họa trên Hình 1.3(a). Hình 1.3(b) là ảnh hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao (HRTEM) của TP CdSe được quan sát theo hướng  $[111]$  của NC lõi. Trên mặt phẳng của ảnh HRTEM ba nhánh I, II và III của TP cách đều nhau một góc  $120^\circ$ , còn nhánh thứ tư bị che khuất bởi lõi.

Hầu hết các kết quả nghiên cứu TP được chế tạo bằng phương pháp hóa ướt đều cho thấy TP thường được tạo thành theo cơ chế thứ hai [32, 58, 115, 126]. Điều đó có nghĩa rằng để chế tạo TP thì trước hết phải tạo được lõi có cấu trúc ZB. Tuy nhiên vì phần lớn các vật liệu bán dẫn thuộc nhóm  $A_2B_6$  có thể kết tinh ở cả hai pha ZB và WZ nên việc chủ động chế tạo NC có cấu trúc

tinh thể mong muốn là không dễ dàng, đặc biệt đối với vật liệu CdSe do sai khác năng lượng giữa các pha cấu trúc ZB và WZ của nó là khá nhỏ ( $\sim 1,4$  meV/nguyên tử [74, 130]). Nhằm mục đích chế tạo NC CdSe có cấu trúc ZB (được viết tắt là NC ZB-CdSe), trong phần tiếp theo sẽ trình bày ảnh hưởng của điều kiện chế tạo đến cấu trúc tinh thể của NC CdSe.

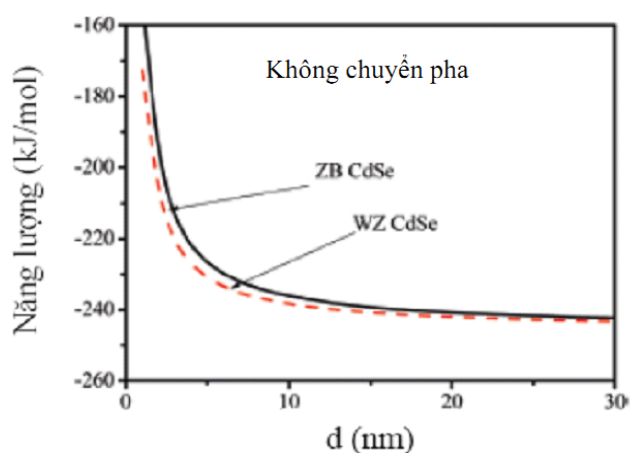


**Hình 1.3.** (a) Minh họa cơ chế tạo thành TP CdSe [73]; (b) ảnh HRTEM của TP CdSe với lõi có cấu trúc ZB và các nhánh có cấu trúc WZ [92].

### 1.1.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng và ligand đến cấu trúc tinh thể

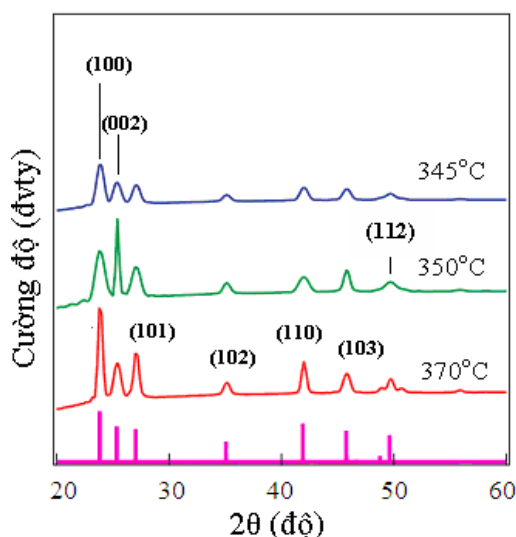
Hiện nay mối liên quan giữa điều kiện chế tạo và sự tạo thành các pha cấu trúc khác nhau của NC thuộc nhóm vật liệu bán dẫn  $A_2B_6$  còn chưa rõ ràng. Các công bố trước đây cho thấy cấu trúc tinh thể của NC bị chi phối bởi kích thước [57], nhiệt độ phản ứng [28, 36, 78], hoặc đặc tính hóa học của các phân tử hữu cơ trong dung môi phản ứng [6, 85, 108].

Trên Hình 1.4 trình bày kết quả nghiên cứu sự phụ thuộc năng lượng của các cấu trúc ZB và WZ vào đường kính trung bình của NC CdSe. Năng lượng của pha WZ luôn nhỏ hơn năng lượng của pha ZB. Về mặt nhiệt động học điều đó có nghĩa WZ là pha bền, còn ZB là pha giả bền. Sự giảm kích thước làm tăng năng lượng của NC CdSe, tuy nhiên không gây ra sự chuyển pha cấu trúc tinh thể [57].



**Hình 1.4.** Sự phụ thuộc năng lượng tự do vào đường kính trung bình của NC CdSe có cấu trúc ZB (đường liền nét) và cấu trúc WZ (đường đứt nét) [57].

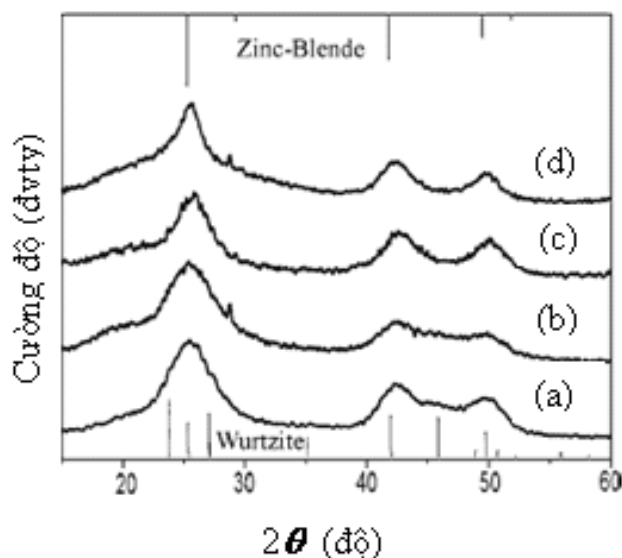
Kết quả khảo sát ảnh hưởng của điều kiện chế tạo đến cấu trúc tinh thể cho thấy các NC CdSe chế tạo tại nhiệt độ cao thường có cấu trúc WZ như được chỉ ra bởi giản đồ XRD trên Hình 1.5. Kích thước NC lớn và liên kết yếu của ligand với bề mặt tinh thể khi chế tạo tại nhiệt độ cao có thể là nguyên nhân dẫn đến sự tạo thành cấu trúc WZ do cấu trúc này là pha bền về mặt nhiệt động học [83, 84, 99]. Trong khi đó pha cấu trúc giả bền ZB thường nhận được khi chế tạo NC CdSe tại các nhiệt độ thấp hơn ( $\leq 240^\circ\text{C}$ ) [15, 78].



**Hình 1.5.** Giản đồ XRD của NC CdSe được chế tạo tại các nhiệt độ khác nhau trong khoảng 345-370°C [102].

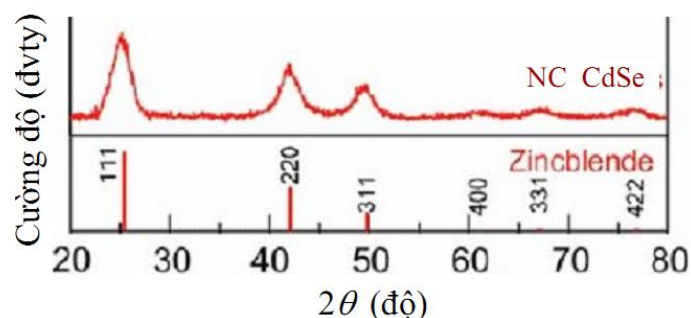
Tuy nhiên khi chế tạo NC CdSe tại các nhiệt độ thấp thì nhiệt độ phản ứng và ligand có thể không ảnh hưởng một cách độc lập đến cấu trúc tinh thể do liên kết của ligand với bề mặt NC trở nên mạnh hơn. Sự liên kết chọn lọc với các mặt tinh thể nhất định của một số loại ligand như axit phosphonic, axit carboxylic, amine [75, 101, 131] có thể có tác dụng như các “khuôn mềm” khác nhau và tạo ra cấu trúc tinh thể ZB hoặc WZ. Do đó cần phải tính đến vai trò của ligand đối với cấu trúc tinh thể khi chế tạo NC CdSe tại các nhiệt độ thấp.

Trong nhiều thực nghiệm chế tạo NC CdSe bằng phương pháp hóa ướt thì TOP và OA thường được sử dụng như các ligand cho các tiền chất Se và Cd, nhưng vai trò của chúng đối với cấu trúc tinh thể của NC CdSe còn chưa rõ ràng. Hình 1.6 trình bày giản đồ XRD của các mẫu NC CdSe được chế tạo tại 230°C trong các hệ phản ứng chứa ODE, OA, có và không có TOP, có và không có axit bis(2,2,4-trimethylpentyl)phosphinic (TMPPA). Kết quả nhận được cho thấy cấu trúc WZ của NC CdSe bị chi phối bởi TMPPA, trong khi đó OA đóng vai trò quyết định tạo ra cấu trúc ZB của NC CdSe [42].



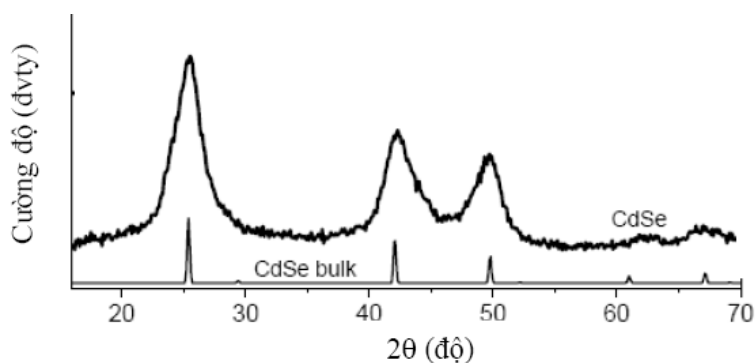
**Hình 1.6.** Giản đồ XRD của NC CdSe được chế tạo tại 230°C trong hệ phản ứng bao gồm ODE, OA và: (a) TMPPA-TOPSe; (b) TMPPA-không TOP; (c) không TMPPA-không TOP; và (d) không TMPPA-có TOP [42].

Tương tự, kết quả nghiên cứu của Char và các cộng sự cũng cho thấy NC CdSe được chế tạo khi sử dụng OA thường có cấu trúc ZB do ligand oleate có tác dụng ổn định pha cấu trúc này [58]. Trên Hình 1.7 trình bày giản đồ XRD của NC CdSe được chế tạo tại 270°C trong dung môi ODE khi sử dụng các tiền chất cadmium oleate và ODE-Se.



**Hình 1.7.** Giản đồ XRD của NC CdSe được chế tạo khi sử dụng cadmium oleate và ODE-Se [58].

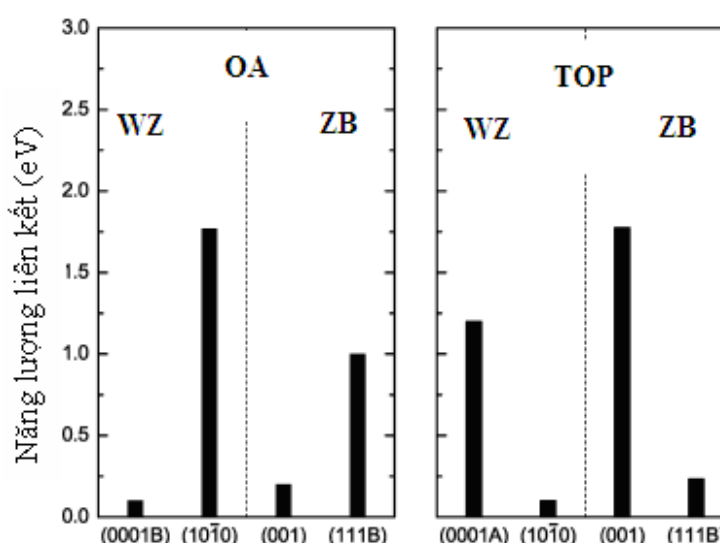
Tuy nhiên kết quả nghiên cứu của nhóm Sarma lại cho thấy vai trò hoàn toàn khác của TOP và OA đối với cấu trúc tinh thể của NC CdSe, cụ thể là TOP có tác dụng ổn định pha cấu trúc ZB (Hình 1.8), trong khi đó OA có tác dụng ổn định pha cấu trúc WZ [85].



**Hình 1.8.** Giản đồ XRD của NC CdSe được chế tạo khi sử dụng TOPSe [85].

Quan sát thực nghiệm này phù hợp với kết quả tính năng lượng liên kết của các phân tử TOP và OA trên các mặt tinh thể của cấu trúc ZB và WZ theo lý thuyết hàm mật độ [85, 108]. Tác dụng ổn định pha cấu trúc WZ của OA

được rút ra dựa trên năng lượng liên kết của phân tử OA trên mặt tinh thể  $(10\bar{1}0)$  của cấu trúc WZ lớn hơn so với năng lượng liên kết của phân tử OA trên mặt tinh thể  $(111B)$  của cấu trúc ZB. Trái lại TOP có tác dụng ổn định pha cấu trúc ZB do năng lượng liên kết của phân tử TOP trên mặt tinh thể  $(001)$  của cấu trúc ZB lớn hơn năng lượng liên kết của phân tử TOP trên mặt tinh thể  $(0001A)$  của cấu trúc WZ (Hình 1.9).



**Hình 1.9.** Năng lượng liên kết của TOP và OA trên các mặt tinh thể khác nhau của cấu trúc ZB và WZ. Các chữ cái “A” và “B” ở trục hoành được sử dụng để chỉ các mặt tinh thể giàu Se và giàu Cd [108].

### 1.1.3. Kỹ thuật chế tạo tetrapod đồng chất và tetrapod dị chất

Theo cơ chế thứ hai được trình bày trong Mục 1.1.1 thì để chế tạo NC dạng TP trước hết phải tạo được lõi có cấu trúc ZB và sau đó tạo bốn nhánh có cấu trúc WZ phát triển từ bốn mặt tinh thể  $(111)$  của lõi. Cho đến nay các kỹ thuật khác nhau đã được áp dụng để chế tạo các TP đồng chất và TP dị chất.

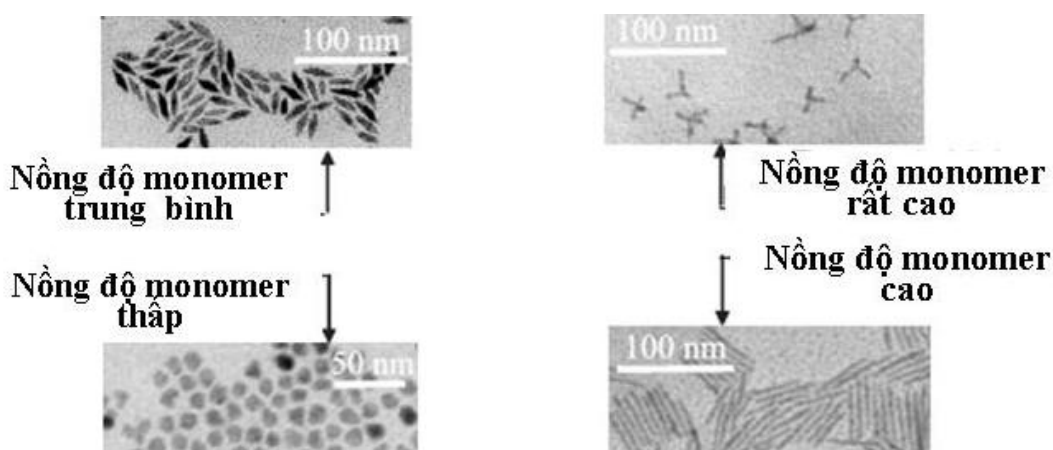
#### *Tetrapod đồng chất*

Do vật liệu của lõi và các nhánh giống nhau nên TP đồng chất thường được chế tạo theo qui trình một bước, tức là lõi và các nhánh của TP được chế tạo liên tiếp trong cùng một dung môi phản ứng. Kỹ thuật chế tạo này dựa

trên sự thăng bằng rất dễ bị phá vỡ giữa các pha cấu trúc ZB và WZ. Nhằm mục đích chế tạo TP với hiệu suất cao và chủ động điều khiển kích thước của nó phần này sẽ trình bày ảnh hưởng của hoạt tính hóa học monomer đến hình dạng NC.

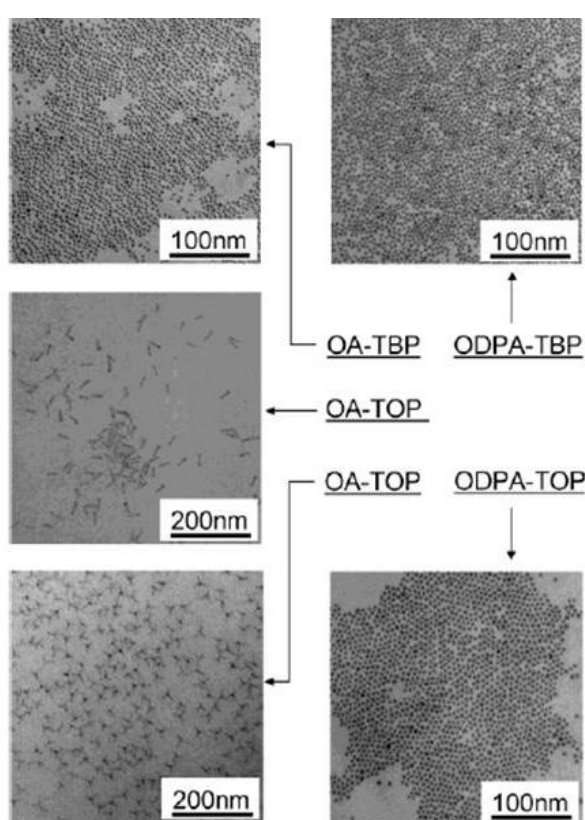
Sự phát triển dị hướng của NC bị chi phối mạnh bởi hoạt tính hóa học của monomer. Hoạt tính hóa học của monomer bị giảm đi trong các trường hợp sau: (i) nồng độ monomer trong dung dịch phản ứng thấp; (ii) ligand liên kết mạnh với ion tiền chất; (iii) ligand có kích thước phân tử lớn; và (iv) nồng độ ligand cao [72, 92, 95-97, 133, 134]. Đồng thời vai trò của ligand được thể hiện rõ rệt hơn khi sử dụng dung môi không liên kết (ví dụ như ODE) để chế tạo NC bằng phương pháp hóa ướt [133].

Trong trường hợp NC CdSe được chế tạo khi sử dụng các ligand hexadecylamine (HDA) và octadecylamine (ODA) thì hình dạng của nó thay đổi từ dạng cầu, hạt gạo sang dạng thanh (RD) và cuối cùng là dạng TP khi tăng nồng độ monomer trong dung dịch phản ứng từ thấp đến rất cao (Hình 1.10). Thế hóa học lớn của monomer tại các nồng độ cao được cho là nguyên nhân dẫn đến sự tạo thành pha cấu trúc WZ, và sự tạo thành các NC dị hướng là hệ quả phát triển tinh thể nhanh theo trục  $c$  của cấu trúc WZ.



**Hình 1.10.** Sự thay đổi hình dạng của NC CdSe phụ thuộc vào nồng độ monomer trong dung dịch phản ứng [95].

Yu và các cộng sự đã nghiên cứu ảnh hưởng của các tổ hợp ligand khác nhau lên hình dạng của NC CdTe được chế tạo trong ODE [134]. Như có thể thấy trên Hình 1.11 NC CdTe đều có dạng cầu khi sử dụng các tổ hợp ligand: OA-tributylphosphine (TBP), axit octadecylphosphonic (ODPA)-TBP và ODPA-TOP (trong đó OA và ODPA là ligand của Cd, TBP và TOP là ligand của Te). Nhưng nếu sử dụng tổ hợp ligand OA-TOP thì NC CdTe sẽ có dạng RD hoặc TP phụ thuộc vào nồng độ monomer trong dung dịch phản ứng.

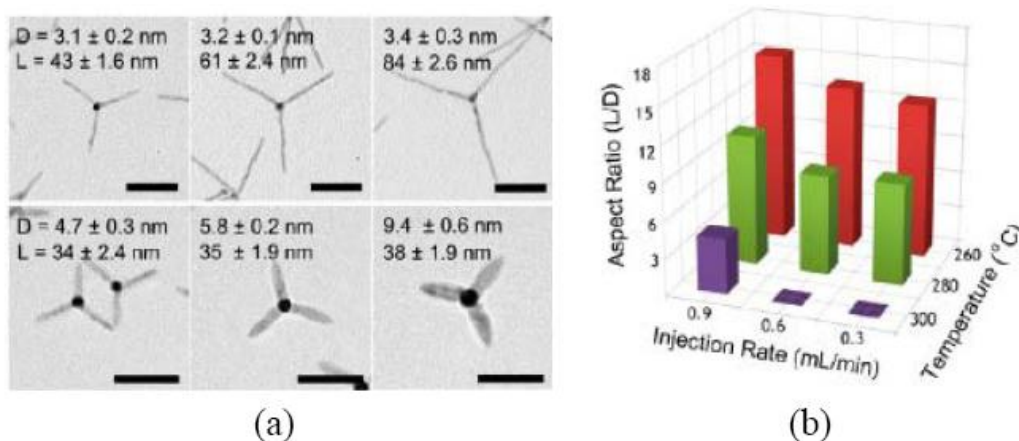


**Hình 1.11.** Hình dạng của NC CdTe khi sử dụng các tổ hợp ligand khác nhau [134].

Kết quả khảo sát hình dạng NC trên các Hình 1.10 và 1.11 cho thấy vai trò quan trọng của nồng độ monomer và loại ligand đối với sự tạo thành NC đồng chất dạng TP.

Một số giải pháp công nghệ cũng đã được đề xuất để không chỉ chế tạo TP CdSe với hiệu suất cao mà còn chủ động thay đổi kích thước lõi và các

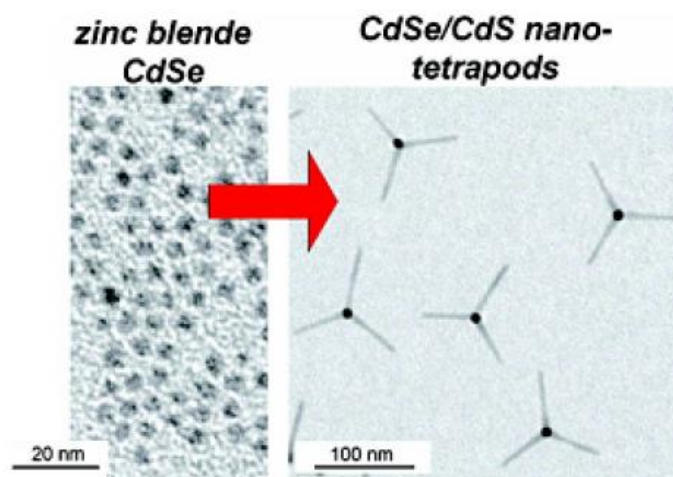
nhánh của TP. Một trong các giải pháp là chế tạo TP CdSe trong môi trường có tính axit. Sự có mặt proton ( $H^+$ ) trong dung môi phản ứng không chỉ giúp cho việc tạo mầm tinh thể có cấu trúc ZB mà còn tạo điều kiện thuận lợi để phát triển bốn nhánh có cấu trúc WZ từ bốn mặt tương đương (111) của NC lõi do các mặt tinh thể này không bị thụ động hóa bởi proton [92]. Đáng chú ý là công bố gần đây về chế tạo TP CdSe có hình dạng đồng đều theo qui trình hai bước [58]. Các NC lõi có cấu trúc ZB được chế tạo khi sử dụng cadmium oleate và ODE-Se trong dung môi ODE. Sau đó các nhánh của TP được tạo ra bằng cách sử dụng ligand halide và bơm liên tục dung dịch tiền chất ở tốc độ cao để đảm bảo sự phát triển dị hướng của NC. Sự thay thế ligand oleate bởi ligand halide đã phá vỡ sự ổn định của pha ZB và gây ra sự chuyển pha sang cấu trúc WZ bền hơn trên các mặt (111) của NC lõi. Kích thước của TP CdSe được thay đổi bằng cách thay đổi nhiệt độ, thời gian phản ứng và tốc độ bơm tiền chất. Trên các Hình 1.12(a) và 1.12(b) trình bày ảnh TEM của các TP CdSe có kích thước khác nhau, ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng và tốc độ bơm dung dịch tiền chất đến tỉ số chiều dài/đường kính nhánh.



**Hình 1.12.** (a) Ảnh TEM của các TP CdSe có kích thước khác nhau; (b) Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng và tốc độ bơm dung dịch tiền chất đến tỉ số chiều dài/đường kính các nhánh của TP CdSe được chế tạo với thời gian phản ứng 10 phút [58].

### ***Tetrapod dị chất***

Do các vật liệu của lõi và các nhánh khác nhau nên TP dị chất thường được chế tạo theo qui trình hai bước, tức là tách rời giai đoạn chế tạo lõi và giai đoạn chế tạo các nhánh của nó [32, 115, 126]. Ưu điểm chủ yếu của qui trình chế tạo hai bước là giảm phân bố kích thước và phân bố hình dạng của NC. Các TP CdSe/CdS được tạo ra có hiệu suất lượng tử quang huỳnh quang (PLQY) lớn hơn 50% và có khả năng truyền năng lượng kích thích quang từ các nhánh CdS vào lõi CdSe [115]. Trên Hình 1.13 là ảnh TEM của lõi CdSe và TP CdSe/CdS được chế tạo theo qui trình hai bước.



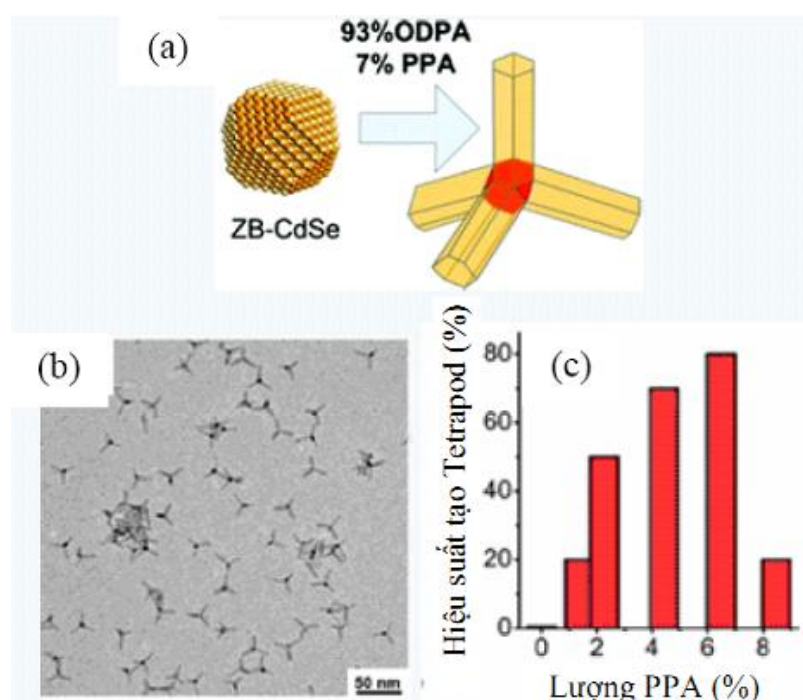
**Hình 1.13.** Ảnh TEM của lõi CdSe và TP CdSe/CdS được chế tạo theo qui trình hai bước [115].

Trước hết lõi ZB-CdSe được chế tạo trong dung môi ODE khi sử dụng cadmium myristate và bột Se. Màng tinh thể được tạo ra tại 170°C, sau đó hỗn hợp phản ứng được đốt nóng đến 240°C. Tại nhiệt độ này hỗn hợp phản ứng được bơm bổ sung OA và oleylamine (OAm) để ổn định sự phát triển của NC. Sự tăng kích thước của NC CdSe được thực hiện bằng cách bơm bổ sung các dung dịch tiền chất Cd và Se tại 240°C.

Trong bước thứ hai TP CdSe/CdS được chế tạo bằng cách bơm TOPS và hỗn hợp dung dịch TOP-lõi CdSe vào dung dịch gồm Cd, ODPa, axit n-

propylphosphonic (PPA), oxit trioctylphosphine (TOPO) và TOP đã được đốt nóng đến  $315^{\circ}\text{C}$ . Độ dài các nhánh CdS được thay đổi bằng cách điều chỉnh nồng độ lõi CdSe hoặc nồng độ TOPS, còn đường kính của chúng được thay đổi thông qua thời gian phản ứng. Axit phosphonic trong hỗn hợp phản ứng sẽ liên kết chọn lọc với các mặt (100) của lõi CdSe và các mặt bên của nhánh CdS, làm chậm sự phát triển của NC dọc theo các hướng tinh thể này và thúc đẩy sự phát triển các nhánh CdS theo trục  $c$  của cấu trúc WZ.

Không chỉ nhóm chức của phân tử ligand mà cả độ dài các chuỗi alkyl của nó cũng ảnh hưởng mạnh đến sự cân bằng giữa các pha cấu trúc ZB và WZ của NC CdSe [40]. Các axit phosphonic với chuỗi alkyl ngắn ổn định tốt hơn các bề mặt của NC như được minh họa trên Hình 1.14.



**Hình 1.14.** (a) Sự chuyển pha cấu trúc từ ZB sang WZ là yếu tố quyết định hình dạng TP của cấu trúc nano CdSe/CdS; (b) Ảnh TEM của TP CdSe/CdS được chế tạo khi sử dụng hỗn hợp ODPA-PPA theo tỉ lệ khối lượng 93,5/6,5; và (c) Biểu đồ phụ thuộc hiệu suất tạo thành TP CdSe/CdS vào tỉ lệ khối lượng của ODPA-PPA [40].

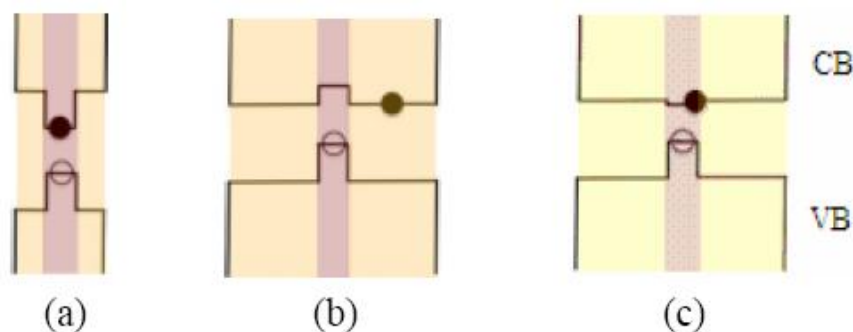
## 1.2. Tính chất quang

CdSe và CdS là vật liệu bán dẫn thuộc nhóm  $A_2B_6$ . Sai lệch hằng số mạng tinh thể của CdSe và CdS là 3,8 % [115]. CdSe và CdS có vùng cấm thẳng. Độ rộng vùng cấm của vật liệu khối CdSe và CdS tương ứng bằng 1,75 eV [55] và 2,5 eV [33] đối với cấu trúc ZB, bằng 1,8 eV [55] và 2,54 eV [33] đối với cấu trúc WZ. Bán kính Bohr của exciton trong vật liệu khối CdSe và CdS lần lượt là 5,4 nm và 3 nm [33]. Phần này sẽ trình bày các kết quả nghiên cứu đã được công bố về tính chất quang của NC và cấu trúc nano dị chất trong mối liên quan với cấu trúc vùng năng lượng, cụ thể là một số khả năng thay đổi cấu trúc vùng năng lượng để nhận được phổ PL có cấu trúc hai đỉnh, nguồn gốc các chuyển dời quang trong NC và cấu trúc nano dị chất dạng TP.

### 1.2.1. Cấu trúc vùng năng lượng và phân bố hạt tải

Bằng cách tổ hợp các vật liệu bán dẫn khác nhau trong cùng một NC có thể tạo ra cấu trúc nano bán dẫn dị chất. Tùy thuộc vào loại vật liệu, kích thước và số chiều giam giữ hạt tải mà cấu trúc nano bán dẫn dị chất thường được chia thành ba loại là cấu trúc nano loại I, loại II và giả loại II (Hình 1.15). Trong cấu trúc nano loại I các trạng thái có năng lượng thấp nhất của điện tử và lỗ trống đều thuộc về một loại vật liệu (Hình 1.15(a)). Trong trường hợp này các điện tử và lỗ trống được sinh ra do kích thích quang sẽ chủ yếu tập trung trong cùng một vật liệu. Khác với cấu trúc nano loại I các trạng thái có năng lượng thấp nhất của điện tử và lỗ trống trong cấu trúc nano loại II lại thuộc về các vật liệu bán dẫn khác nhau (Hình 1.15(b)). Vì vậy các điện tử và lỗ trống được sinh ra do kích thích quang sẽ có xu hướng bị tách vào các miền không gian khác nhau của cấu trúc nano loại II. Mức độ giam giữ điện tử và lỗ trống trong các miền không gian khác nhau sẽ phụ thuộc vào độ cao của hàng rào thế đối với điện tử và lỗ trống tại bề mặt tiếp giáp dị chất. Trong trường hợp độ cao hàng rào thế đối với điện tử hoặc đối với lỗ trống có giá trị nhỏ thì một loại hạt

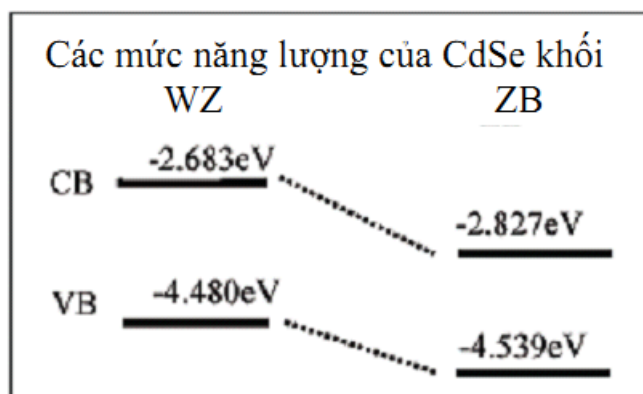
tải có thể phân bố trong toàn bộ không gian của cấu trúc nano dị chất và cấu trúc này là giả loại II (Hình 1.15(c)). Đối với cấu trúc nano CdSe/CdS, tùy thuộc vào kích thước của các vật liệu thành phần mà độ cao của hàng rào thế đối với điện tử có thể thay đổi từ 0,3 đến  $\sim 0$  eV. Do đó cấu trúc nano này có thể là loại I hoặc giả loại II [112, 114].



**Hình 1.15.** *Giản đồ cấu trúc vùng năng lượng:*

*(a) loại I; (b) loại II; và (c) giả loại II [43, 69].*

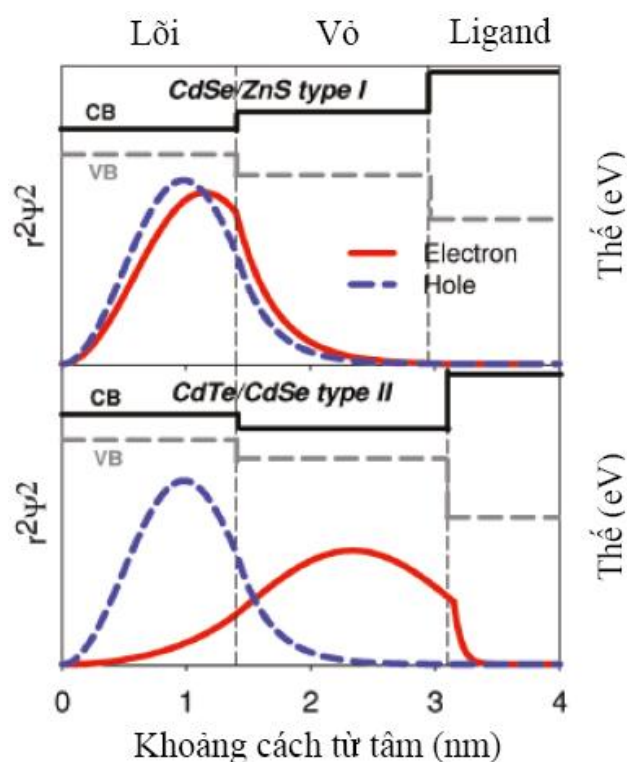
Như đã biết vị trí các mức năng lượng cơ bản của điện tử và lỗ trống trong các vật liệu bán dẫn  $A_2B_6$  có cấu trúc tinh thể khác nhau sẽ bị lệch nhau so với mức chân không. Vì vậy phân bố hạt tải trong cấu trúc nano đồng chất cũng có thể thuộc về loại II hoặc giả loại II nếu nó bao gồm các phần có cấu trúc tinh thể khác nhau. Hình 1.16 minh họa trường hợp của vật liệu khối CdSe có cấu trúc ZB và WZ [55].



**Hình 1.16.** *Các mức năng lượng cơ bản của điện tử và lỗ trống trong vật liệu khối CdSe có cấu trúc WZ và ZB [55].*

### 1.2.2. Các giải pháp điều khiển phân bố hạt tải

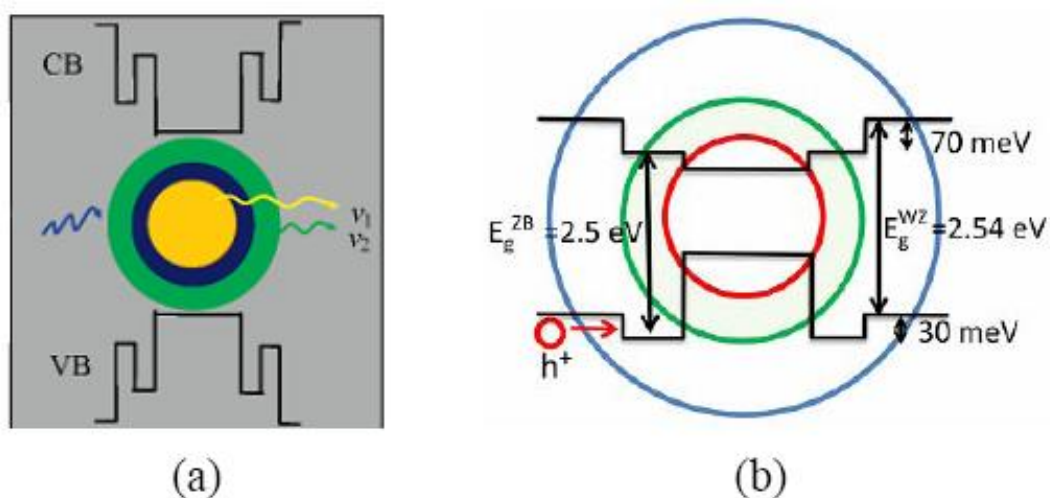
Như đã đề cập ở trên phụ thuộc vào độ cao của các hàng rào thế đối với điện tử và lỗ trống mà phân bố hạt tải trong cấu trúc nano bán dẫn có thể thuộc về một trong ba trường hợp là loại I, loại II hoặc giả loại II. Có thể thay đổi độ cao hàng rào thế bằng cách lựa chọn các vật liệu bán dẫn để tạo ra cấu trúc nano dị chất thích hợp, thay đổi số chiều không gian giam giữ các hạt tải hoặc thay đổi kích thước các vật liệu thành phần của cấu trúc nano. Trên Hình 1.17 so sánh phân bố các hàm sóng của điện tử và lỗ trống trong các cấu trúc nano loại I và loại II [135].



**Hình 1.17.** Phân bố theo bán kính của các hàm sóng điện tử (đường liền nét) và lỗ trống (đường đứt nét) trong các cấu trúc nano bán dẫn dị chất loại I (hình trên) và loại II (hình dưới). Các bề mặt tiếp giáp lõi/vỏ và vỏ/ligand được chỉ ra bằng các đường đứt nét thẳng đứng. Vị trí bờ vùng dẫn và bờ vùng hóa trị của vật liệu bán dẫn khối được chỉ ra tương ứng bằng các đường liền nét và đường đứt nét nằm ngang [135].

Trong cấu trúc nano loại I CdSe/ZnS cả điện tử và lỗ trống đều tập trung chủ yếu trong lõi CdSe. Sự phủ mạnh các hàm sóng của chúng làm tăng xác suất tái hợp phát xạ, và do đó PLQY của cấu trúc nano loại I thường khá cao. Trong khi đó cấu trúc vùng năng lượng loại II gây ra sự tách các hạt tải vào các miền không gian khác nhau, làm giảm mức độ che phủ các hàm sóng điện tử và lỗ trống. Vì vậy PLQY của cấu trúc nano loại II thường thấp hơn so với PLQY của cấu trúc nano loại I.

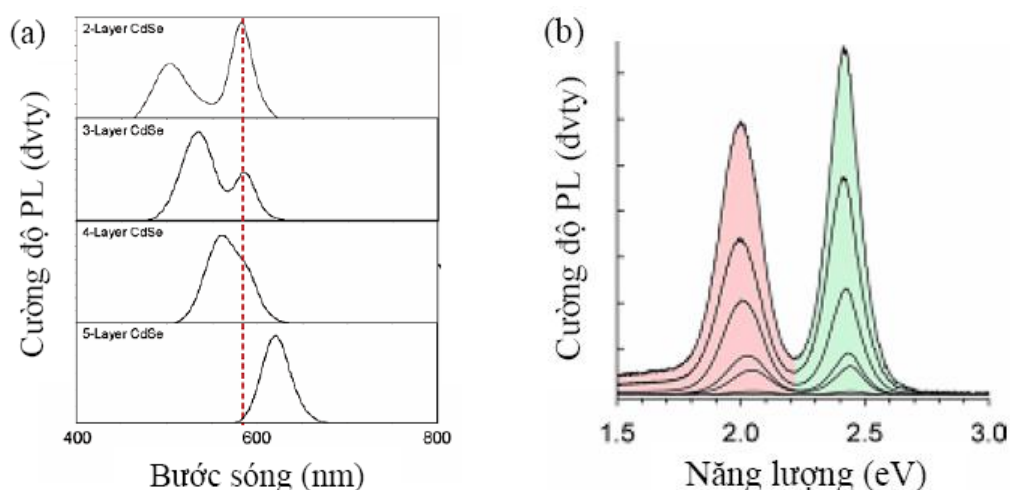
Một trong các hướng nghiên cứu đang được quan tâm hiện nay là chế tạo cấu trúc nano có khả năng phát xạ các exciton có năng lượng khác nhau. Giải pháp cho vấn đề này là kết hợp các cấu trúc nano khác nhau như loại I và loại I [10, 126] hay loại I và loại II [9, 11, 13, 33, 87, 111]. Các Hình 1.18(a) và 1.18(b) trình bày sự kết hợp các cấu trúc nano loại I/loại I và loại I/loại II trong cùng một NC.



**Hình 1.18.** *Giản đồ vùng năng lượng của: (a) cấu trúc nano loại I/loại I CdSe/ZnS/CdSe [10]; và (b) cấu trúc nano loại I/loại II WZ-CdSe/ZB-CdS/WZ-CdS [33].*

Phổ PL hai đỉnh của cấu trúc nano loại I/loại I CdSe/ZnS/CdSe được sinh ra do tái hợp phát xạ trong lõi và lớp vỏ bên ngoài (Hình 1.19(a)). Vị trí và cường độ của đỉnh phát xạ tại bước sóng dài có thể thay đổi thông qua độ

dày của lớp vỏ CdSe bên ngoài. Trong trường hợp cấu trúc nano loại I/loại II WZ-CdSe/ZB-CdS/WZ-CdS thì hai đỉnh của phổ PL có nguồn gốc từ chuyển dời phát xạ trực tiếp bên trong lõi WZ-CdSe và chuyển dời phát xạ gián tiếp qua bề mặt tiếp giáp ZB-CdS/WZ-CdS (Hình 1.19(b)).



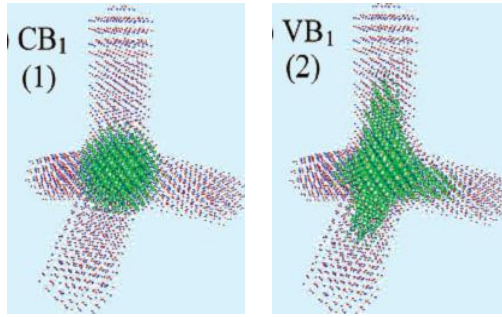
**Hình 1.19.** (a) Sự thay đổi phổ PL của cấu trúc nano loại I/loại I CdSe/ZnS/CdSe theo độ dày lớp vỏ CdSe bên ngoài [10]; (b) Sự phụ thuộc phổ PL của cấu trúc nano loại I/loại II WZ-CdSe/ZB-CdS/WZ-CdS vào công suất kích thích [33].

### 1.2.3. Cấu trúc điện tử và tính chất quang

TP bao gồm lõi dạng cầu có cấu trúc ZB và bốn nhánh có cấu trúc WZ có thể là cấu trúc nano loại I, loại II hoặc giả loại II phụ thuộc vào kích thước của lõi và các nhánh. Đồng thời số chiều giam giữ không gian đối với các hạt tải trong lõi và trong các nhánh của TP là khác nhau (3D và 2D). Vì vậy các đặc trưng quang phổ của TP biểu hiện khá đa dạng.

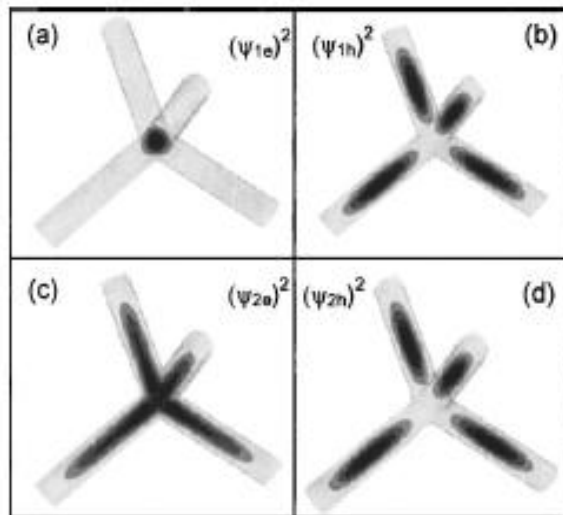
#### *Tetrapod đồng chất*

Kết quả tính cấu trúc điện tử của Li [55] đối với TP CdSe có đường kính và chiều dài nhánh tương ứng bằng 2,2 và 4,6 nm cho thấy điện tử và lỗ trống trong trạng thái cơ bản chủ yếu tập trung trong lõi của TP (Hình 1.20). Điều đó thể hiện TP CdSe với kích thước trên là cấu trúc nano loại I.



**Hình 1.20.** Phân bố điện tử (vùng  $CB_1$ ) và lỗ trống (vùng  $VB_1$ ) trong TP CdSe có đường kính và chiều dài nhánh tương ứng bằng 2,2 và 4,6 nm. Số trong ngoặc đơn chỉ mức độ suy biến của các trạng thái [55].

Trên Hình 1.21 trình bày kết quả tính cấu trúc điện tử của TP CdTe có đường kính và chiều dài các nhánh tương ứng bằng 5,7 và 30 nm [116]. Trạng thái cơ bản của điện tử có đối xứng  $A_1$  và điện tử tập trung trong lõi (Hình 1.21(a)), còn trạng thái cơ bản của lỗ trống có đối xứng  $T_2$  và lỗ trống tập trung trong các nhánh (Hình 1.21(b)). Trong khi đó trạng thái kích thích thứ nhất của cả điện tử và lỗ trống đều có đối xứng  $T_2$  và các hạt tải chủ yếu tập trung trong các nhánh của TP (Hình 1.21(c) và 1.21(d)). Kết quả tính cho thấy TP CdTe là cấu trúc nano loại II.



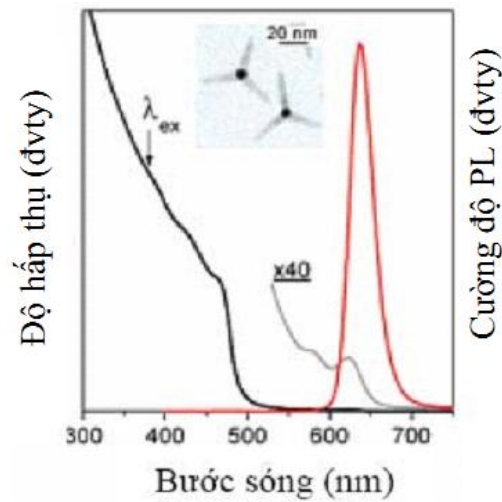
**Hình 1.21.** Phân bố điện tử và lỗ trống trong TP CdTe: (a, b) trạng thái cơ bản; và (c, d) trạng thái kích thích thứ nhất [116].

Đáng chú ý là sự tách điện tử và lỗ trống trong trạng thái cơ bản vào các vùng không gian khác nhau của TP CdTe làm giảm mức độ che phủ các hàm sóng của chúng, và do đó xác suất tái hợp phát xạ của điện tử và lỗ trống trong trạng thái cơ bản bị giảm mạnh. Mặt khác vì hàm sóng của điện tử trong trạng thái cơ bản và trạng thái kích thích thứ nhất có đối xứng khác nhau nên xác suất chuyển dời nội vùng của điện tử từ trạng thái kích thích thứ nhất về trạng thái cơ bản là rất nhỏ.

Có thể chờ đợi phổ huỳnh quang của TP CdSe với cấu trúc điện tử trên Hình 1.20 sẽ chỉ có một đỉnh do chuyển dời tái hợp phát xạ giữa các trạng thái cơ bản của điện tử và lỗ trống. Trong khi đó phổ huỳnh quang của TP CdTe trên Hình 1.21 sẽ có cấu trúc hai đỉnh. Đỉnh huỳnh quang tại năng lượng thấp liên quan với chuyển dời phát xạ giữa các trạng thái cơ bản, tức là do tái hợp phát xạ của điện tử trong lõi và lỗ trống trong các nhánh. Còn đỉnh huỳnh quang tại năng lượng cao được sinh ra từ các nhánh của TP do tái hợp phát xạ của các điện tử và lỗ trống trong trạng thái kích thích thứ nhất [116]. Các khảo sát thực nghiệm cũng đã cho thấy biểu hiện đa dạng trong tính chất quang phổ của TP. Có thể quan sát được một đỉnh hấp thụ exciton thứ nhất và một đỉnh phát xạ [92], một đỉnh hấp thụ và hai đỉnh phát xạ [116], hai đỉnh hấp thụ và một đỉnh phát xạ [78].

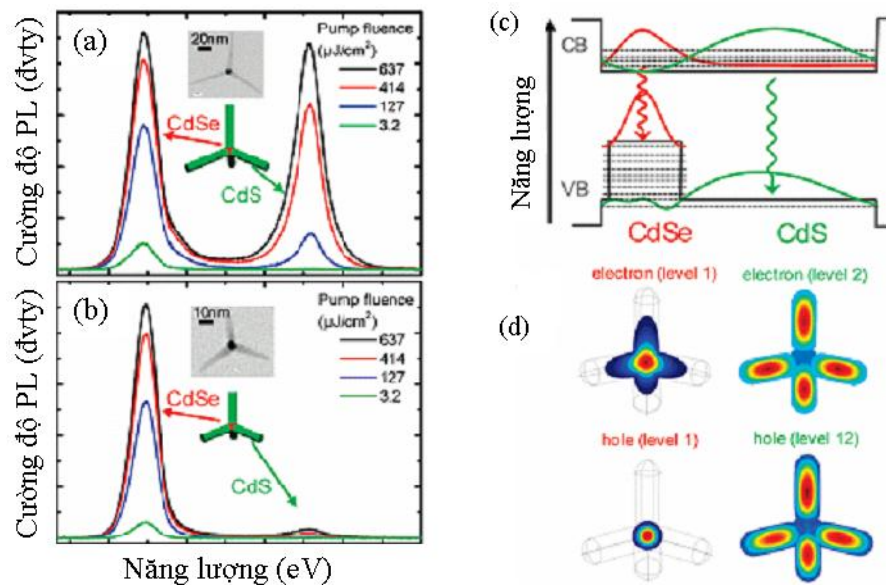
### ***Tetrapod dị chất***

Tương tự như TP đồng chất các TP dị chất CdSe/CdS có thể là cấu trúc nano loại I [112] hoặc giả loại II [66, 109] phụ thuộc vào kích thước lõi CdSe, đường kính nhánh CdS và ứng suất tại bề mặt tiếp giáp lõi/nhánh [65]. 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. Hệ quả là phổ huỳnh quang dừng của TP CdSe/CdS loại I hoặc giả loại II thường chỉ có một đỉnh duy nhất 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  $\sim 4$  nm và chiều dài nhánh CdS là 24 nm [115].

Tuy nhiên phổ PL với cấu trúc hai đỉnh đã nhận được đối với các TP CdSe/CdS có kích thước lớn hơn (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 [67].



**Hình 1.23.** (a,b) Sự phụ thuộc phổ PL của hai TP CdSe/CdS có cùng đường kính lõi CdSe  $\sim 4$  nm và chiều dài các nhánh khác nhau (55 và 28 nm) vào công suất kích thích; (c) Giải đồ vùng năng lượng và (d) phân bố các hàm sóng điện tử và lỗ trống [67].

#### 1.2.4. Ảnh hưởng của công suất kích thích quang

##### *Sự tái chuẩn hóa vùng cấm*

Sự tái chuẩn hóa vùng cấm là hệ quả của tương tác Coulomb giữa các hạt tải được kích thích quang mạnh. Năng lượng của các điện tử và lỗ trống trong vùng dẫn và vùng hóa trị bị giảm do hiệu ứng trao đổi giữa các hạt có spin bằng nhau và hiệu ứng tương quan Coulomb đối với tất cả các hạt. Trạng thái plasma điện tử-lỗ trống làm xuất hiện các năng lượng tương tác Coulomb hút các điện tích trái dấu và đẩy các điện tích cùng dấu. Nếu các điện tử và lỗ trống phân bố hoàn toàn ngẫu nhiên trong mẫu thì các năng lượng Coulomb hút và đẩy triệt tiêu nhau. Trong trường hợp này thì độ rộng vùng cấm không thay đổi mặc dù mật độ cặp điện tử-lỗ trống tăng lên trong trạng thái plasma. Nhưng trên thực tế thì các hạt tải không phân bố ngẫu nhiên. Nguyên lý loại trừ Pauli là hệ quả của tương tác trao đổi các fermion đồng nhất. Theo đó sự tồn tại của hai điện tử có spin song song tại cùng một vị trí trong không gian thực là bị cấm. Năng lượng trao đổi làm tăng khoảng cách trung bình giữa các điện tử có spin song song, và do đó làm giảm tổng năng lượng Coulomb đẩy. Hoàn cảnh tương tự cũng xảy ra đối với các lỗ trống. Năng lượng của hệ các cặp điện tử-lỗ trống cũng sẽ bị giảm nếu như các điện tử và lỗ trống không phân bố một cách ngẫu nhiên đối với nhau và xác suất tìm thấy một điện tử trong miền lân cận của một lỗ trống là cao hơn so với xác suất tìm thấy một lỗ trống khác. Hiệu ứng tương quan không phụ thuộc vào spin.

Trong trường hợp tái chuẩn hóa vùng cấm thì ảnh hưởng của nồng độ hạt tải đến năng lượng vùng cấm có thể được mô tả bằng biểu thức [129]:

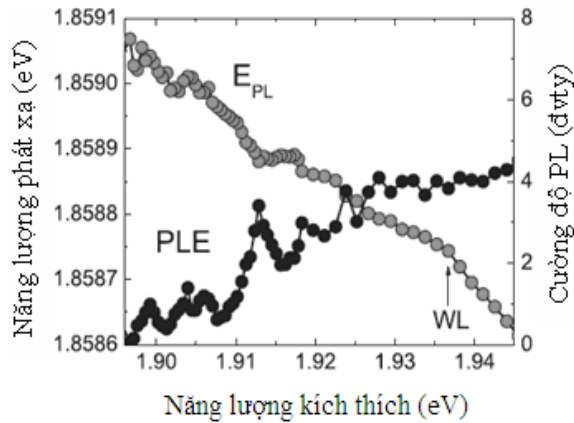
$$E_g(n) = E_g(0) - \zeta n^{1/3} \quad (1.1)$$

trong đó  $E_g(n)$  là năng lượng vùng cấm,  $E_g(0)$  là năng lượng vùng cấm của vật liệu trong chế độ kích thích thấp,  $n$  là nồng độ hạt tải,  $\zeta$  là hệ số chuẩn hóa vùng cấm và phụ thuộc vào vật liệu.

Trong một số trường hợp thì kết quả khảo sát ảnh hưởng của công suất kích thích quang lại cho thấy sự dịch nhỏ của phổ huỳnh quang về phía năng lượng cao. Nguyên nhân của hiện tượng này là do sự bù trừ của hai hiệu ứng. Hiệu ứng thứ nhất là sự tái chuẩn hóa vùng cấm làm dịch năng lượng phát xạ exciton về phía năng lượng thấp. Hiệu ứng thứ hai là sự giảm năng lượng liên kết của exciton do sự chắn năng lượng Coulomb. Bản chất của hiện tượng chắn tương tác Coulomb là giảm phạm vi tác dụng thế Coulomb của một điện tích khi có mặt các điện tích khác. Hiện tượng chắn này xảy ra đối với các hạt tải trong cùng một vùng cũng như giữa các điện tử và lỗ trống trong các vùng khác nhau. Hệ quả của hiệu ứng chắn Coulomb là làm tăng bán kính của exciton, và do đó làm giảm mức độ che phủ các hàm sóng điện tử và lỗ trống.

Hiện tượng tái chuẩn hóa vùng cấm đã được quan sát đối với vật liệu bán dẫn khối và sau này là các hệ bán dẫn thấp chiều 2D [49, 98, 107, 118], 1D [3, 7, 105, 123] và 0D [23, 37, 48, 88]. Trên thực tế tính chất quang phi tuyến của các hệ vật lý thấp chiều biểu hiện rất khác nhau do bị chi phối mạnh bởi chất lượng cũng như cấu hình của các mẫu khảo sát.

Đáng chú ý là các công bố gần đây về hiệu ứng tái chuẩn hóa vùng cấm và hiệu ứng chắn trong các cấu trúc nano dị chất. So với chấm lượng tử (QD) thì hiệu ứng tái chuẩn hóa vùng cấm xảy ra mạnh hơn trong các cấu trúc QD/lớp ướt (lớp vật liệu bao quanh QD). Như có thể thấy trên Hình 1.24 sự dịch mạnh hơn của phát xạ exciton về phía năng lượng thấp được quan sát khi năng lượng kích thích trở nên lớn hơn bờ hấp thụ của lớp ướt (được chỉ ra bằng mũi tên trên đồ thị). Kết quả nhận được minh chứng cho vai trò của các hạt tải trong lớp ướt đối với sự tái chuẩn hóa vùng cấm của QD và được giải thích do sự lai hóa các trạng thái kích thích của QD và của lớp ướt [88].



**Hình 1.24.** Phổ kích thích huỳnh quang (điểm màu đen) và năng lượng phát xạ exciton (điểm màu xám) của cấu trúc QD/lớp ướt. Mũi tên chỉ năng lượng bờ vùng của lớp ướt [88].

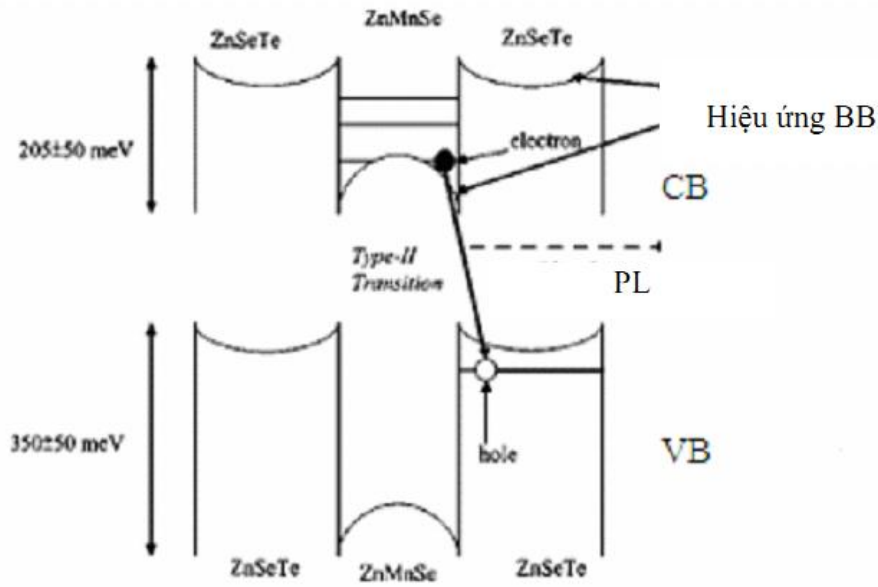
### **Hiệu ứng uốn cong vùng**

Hiệu ứng uốn cong vùng thường xảy ra trong các cấu trúc nano loại II [21, 121]. Khác với các cấu trúc nano loại I các cực tiểu năng lượng của điện tử và lỗ trống trong cấu trúc nano loại II thuộc về các miền không gian khác nhau. Sự tách điện tử và lỗ trống sinh ra do kích thích quang vào các miền không gian khác nhau sẽ tạo ra điện trường trong cấu trúc nano loại II, gây ra sự uốn cong bờ vùng dẫn và vùng hóa trị, đồng thời làm thay đổi mức độ che phủ các hàm sóng điện tử và lỗ trống [21, 53]. Như một ví dụ minh họa Hình 1.25 trình bày hiệu ứng uốn cong vùng trong cấu trúc gồm nhiều giếng lượng tử (MQW) ZnMnSe/ZnSeTe.

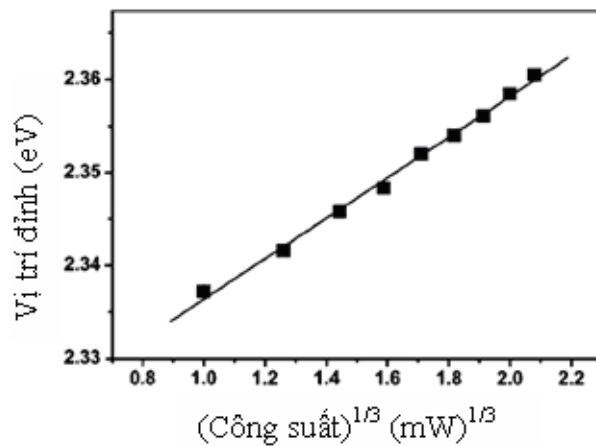
Khi vùng năng lượng bị uốn cong mạnh thì các điện tử và lỗ trống sẽ bị giam giữ trong miền không gian hẹp gần bề mặt tiếp giáp trong cấu trúc nano loại II. Sự tăng công suất kích thích quang sẽ làm tăng độ dốc của thế giam giữ và sự lượng tử hóa mạnh các trạng thái của điện tử sẽ gây ra sự dịch đỉnh phát xạ về phía năng lượng cao [21, 53, 56, 59]. Mối liên quan giữa năng lượng cơ bản của điện tử ( $E_c$ ) và mật độ công suất kích thích quang ( $P$ ) được mô tả bằng biểu thức [59]:

$$E_c = bP^{1/3} \quad (1.2)$$

với  $b$  là hệ số tỉ lệ. Hình 1.26 trình bày kết quả khảo sát sự phụ thuộc năng lượng phát xạ của cấu trúc MQW ZnMnSe/ZnSeTe vào căn bậc ba mật độ công suất kích thích quang. Biểu thức (1.2) là một trong các tính chất đặc trưng của cấu trúc nano loại II và nó sẽ được sử dụng trong luận án như công cụ để nhận biết bản chất chuyển dời phát xạ trong TP là loại I hay loại II.



**Hình 1.25.** Hiệu ứng uốn cong vùng trong cấu trúc nano loại II MQW ZnMnSe/ZnSeTe [59].



**Hình 1.26.** Sự phụ thuộc năng lượng phát xạ của cấu trúc MQW ZnMnSe/ZnSeTe vào căn bậc ba công suất kích thích quang [59].

### 1.2.5. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Nhiệt độ ảnh hưởng mạnh lên tính chất quang của NC bán dẫn. Sự tăng nhiệt độ thường làm giảm cường độ huỳnh quang, làm dịch đỉnh phát xạ về phía năng lượng thấp và làm tăng độ rộng bán phổ (FWHM). Sự thay đổi vị trí đỉnh huỳnh quang theo nhiệt độ được qui cho ảnh hưởng của sự giãn nở mạng tinh thể và thường được mô tả bằng biểu thức Varshni [2, 45, 119, 120]:

$$E_g(T) = E_g(0) - \left( \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \right) \quad (1.3)$$

trong đó  $E_g(0)$  là năng lượng vùng cấm tại 0K,  $\alpha$  là hệ số nhiệt độ và  $\beta$  là thông số liên quan đến nhiệt độ Debye.

Thông tin về các quá trình hồi phục không phát xạ khác nhau trong cấu trúc nano có thể nhận được khi khảo sát sự phụ thuộc cường độ phát xạ vào nhiệt độ. Các kết quả nghiên cứu trước đây cho thấy sự hồi phục hạt tải khi bị kích thích nhiệt có thể xảy ra theo các cách khác nhau. Thông thường sự thay đổi cường độ PL tích phân theo nhiệt độ được mô tả bởi biểu thức [63, 124]:

$$I_{PL}(T) = \frac{I_{PL}(0)}{1 + Ae^{-E_a/k_B T}} \quad (1.4)$$

với  $I_{PL}(T)$  là cường độ PL tích phân tại nhiệt độ  $T$ ,  $E_a$  là năng lượng kích hoạt nhiệt các trạng thái sai hỏng bề mặt, còn hệ số  $A$  liên quan với tỉ số thời gian sống phát xạ và thời gian bắt hạt tải từ các tâm phát xạ bởi các tâm tái hợp không phát xạ.

Trong trường hợp đồng thời xảy ra hai quá trình hồi phục không phát xạ (bẫy hạt tải bởi các trạng thái sai hỏng bề mặt [50] và mất mát hạt tải do tán xạ nhiều phonon LO [119, 128]) thì sự phụ thuộc nhiệt độ của cường độ phát xạ tích phân được mô tả bằng biểu thức [2, 80, 119, 127]:

$$I_{PL}(T) = \frac{N_0}{1 + Ae^{-E_a/k_B T} + B(e^{E_{LO}/k_B T} - 1)^{-m}} \quad (1.5)$$

trong đó  $N_0$  là số hạt tải ban đầu trên các trạng thái phát xạ,  $m$  là số phonon LO tham gia vào quá trình tán xạ, và  $B$  là hệ số liên quan với tỉ số các thời gian sống phát xạ và không phát xạ.

Quá trình hồi phục không phát xạ do mất mát hạt tải theo kênh tán xạ nhiều phonon LO thường bị giảm trong các cấu trúc nano lõi/vỏ có lớp vỏ dày. Trong trường hợp này thì lớp vỏ dày có tác dụng như hàng rào thế đối với hạt tải và sự phụ thuộc cường độ PL tích phân vào nhiệt độ được mô tả bởi biểu thức [45]:

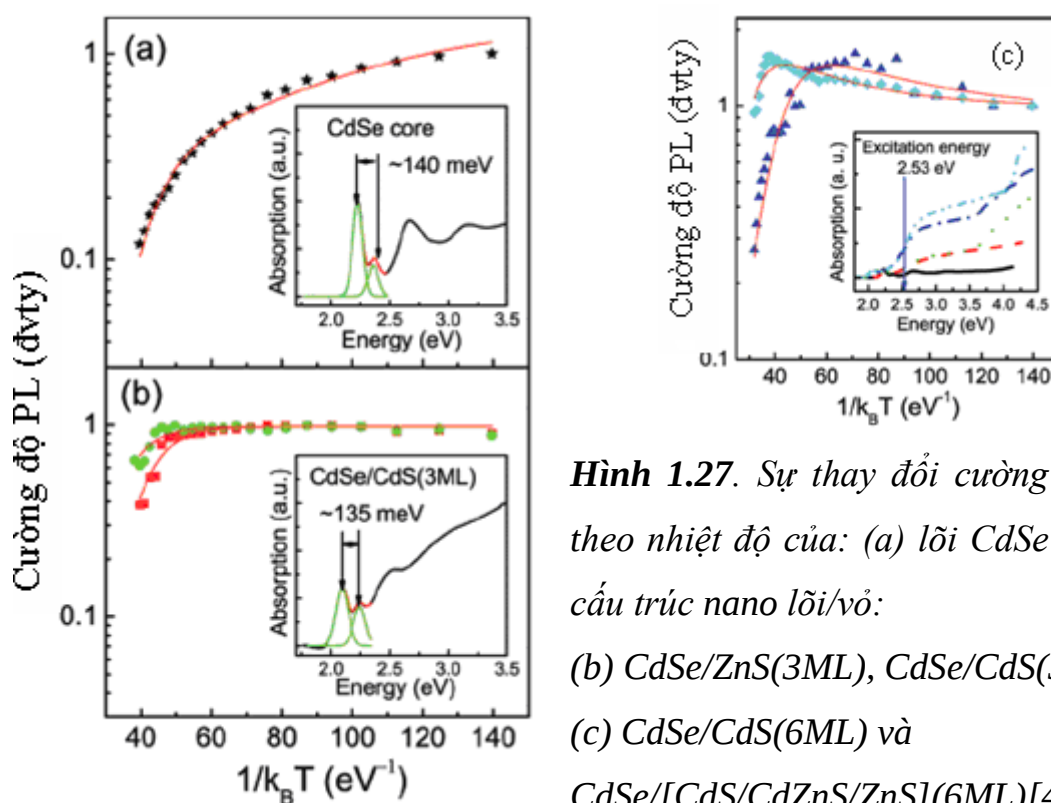
$$I_{PL}(T) = \frac{N_0 + N'_0 e^{-\Delta E/k_B T}}{1 + B(e^{E_{LO}/k_B T} - 1)^{-m}} \quad (1.6)$$

trong đó  $\Delta E$  là độ cao hàng rào thế của các trạng thái bẫy và  $N'_0$  là thông số liên quan đến mật độ trạng thái bẫy.

Trên Hình 1.27 so sánh sự phụ thuộc cường độ PL tích phân vào nhiệt độ đối với lõi CdSe và các cấu trúc nano lõi/vỏ khác nhau. Sự phụ thuộc nhiệt độ của cường độ PL tích phân đối với lõi CdSe (★) (Hình 1.27(a)), các cấu trúc lõi/vỏ CdSe/ZnS(3ML) (■) và CdSe/CdS(3ML) (●) (Hình 1.27(b)), CdSe/CdS(6ML) (▲) và CdSe/[CdS/CdZnS/ZnS](6ML) (◆) (Hình 1.27(c)) là rất khác nhau. Các đường liền nét màu đỏ trên các Hình 1.27(a) và 1.27(b) mô tả sự làm khớp số liệu thực nghiệm theo biểu thức (1.5), còn các đường liền nét màu đỏ trên Hình 1.27(c) nhận được khi áp dụng biểu thức (1.6).

Kết quả phân tích dựa trên độ dịch Stokes của lõi CdSe và các cấu trúc nano lõi/vỏ (hình bổ sung trên các Hình 1.27(a) và 1.27(b)) và sự so sánh năng lượng kích thích với năng lượng vùng cấm của lớp vỏ CdS (hình bổ sung trên Hình 1.27(c)) cho thấy quá trình hồi phục không phát xạ đối với lõi CdSe bao gồm sự bắt hạt tải bởi các trạng thái sai hỏng bề mặt và sự mất mát hạt tải do tán xạ nhiều phonon LO. Trong khi đó sự giảm cường độ phát xạ

của các cấu trúc lõi/vỏ CdSe/ZnS(3ML) và CdSe/CdS(3ML) theo nhiệt độ chủ yếu chỉ do quá trình tán xạ nhiều phonon LO. Ngược lại các đường cong thực nghiệm trên Hình 1.27(c) lại thể hiện sự chống dập tắt huỳnh quang do nhiệt độ.



**Hình 1.27.** Sự thay đổi cường độ PL theo nhiệt độ của: (a) lõi CdSe và các cấu trúc nano lõi/vỏ: (b) CdSe/ZnS(3ML), CdSe/CdS(3ML), (c) CdSe/CdS(6ML) và CdSe/[CdS/CdZnS/ZnS](6ML)[45].

Trên thực tế sự khuếch tán nguyên tử có thể xảy ra tại bề mặt tiếp giáp lõi/vỏ trong quá trình chế tạo cấu trúc nano tại nhiệt độ cao, làm xuất hiện một số bẫy hạt tải và gây ra sự thất thoát năng lượng tại miền bề mặt tiếp giáp. Các hạt tải tập trung tại bề mặt tiếp giáp lõi/vỏ và bề mặt tiếp giáp vỏ/vỏ trong cấu trúc lõi/nhiều lớp vỏ có thể được giải phóng nhiệt và chuyển vào trạng thái phát xạ của lõi CdSe khi nhiệt độ tăng lên và làm tăng cường độ huỳnh quang [45].

Từ phân tổng quan về công nghệ chế tạo và tính chất quang của TP có thể thấy còn một số vấn đề chưa rõ ràng hoặc chưa được nghiên cứu, cụ thể là:

1. Cấu trúc tinh thể của NC CdSe ảnh hưởng mạnh đến hình dạng của nó và của NC dị chất được hình thành từ lõi CdSe. Bên cạnh đó thì hệ phản ứng ODE-OA-TOP đang được sử dụng rộng rãi hiện nay để chế tạo các NC bán dẫn. Tuy nhiên vai trò của các ligand OA và TOP đối với cấu trúc tinh thể của NC CdSe là vấn đề chưa rõ ràng. Điều đó hạn chế khả năng chủ động chế tạo các NC có hình dạng và tính chất quang mong muốn.
2. Sự thay đổi kích thước lõi và các nhánh trong quá trình phát triển của các TP đồng chất có thể là nguyên nhân gây ra sự tán mạn trong các công bố trước đây về đặc trưng quang phổ của chúng nhưng cho đến nay chưa có các khảo sát chi tiết để làm sáng tỏ vấn đề này. Đặc biệt là bản chất các chuyển dời quang trong TP được đoán nhận dựa trên mô hình lý thuyết là trái ngược với một vài kết quả nghiên cứu thực nghiệm đã công bố. Rất có khả năng mô hình lý thuyết không phù hợp với các TP được chế tạo trong thực tế, và do đó cần thiết phải xem xét lại vấn đề này.
3. Trước đây các TP dị chất thường được chế tạo khi sử dụng các loại axit phosphonic và áp dụng qui trình chế tạo hai bước, tức là tách riêng các giai đoạn tạo lõi và tạo các nhánh. Mặc dù có một số ưu điểm như có thể chủ động thay đổi kích thước lõi và các nhánh của TP cũng như đạt được phân bố hẹp cả về kích thước và hình dạng nhưng cách chế tạo này đòi hỏi chi phí cao và chỉ thích hợp ở qui mô phòng thí nghiệm. Việc tạo trường cuốn các hạt tải sinh ra do kích thích quang trong các nhánh hoặc tạo giếng thế trên các nhánh để nhận được phổ huỳnh quang có cấu trúc hai đỉnh là các vấn đề còn chưa được nghiên cứu.
4. Cho đến nay có rất ít công bố về ảnh hưởng của công suất kích thích quang và nhiệt độ lên tính chất quang của TP. Thực tế này có thể liên quan với bản chất chưa rõ ràng của các chuyển dời quang trong cấu trúc nano khá phức tạp như TP.

## Kết luận chương 1

Chương 1 trình bày các kết quả nghiên cứu về công nghệ chế tạo và tính chất quang của các TP trên cơ sở các hợp chất bán dẫn  $A_2B_6$ . Phần tổng quan tập trung vào một số vấn đề liên quan trực tiếp với nội dung nghiên cứu của luận án như ảnh hưởng của điều kiện chế tạo đến cấu trúc tinh thể, sự tạo thành và phát triển các nhánh của TP; khả năng chế tạo với hiệu suất cao và chủ động thay đổi kích thước của TP; bản chất các chuyển dời quang trong TP; tính chất quang của TP trong mối liên quan với kích thước và sự phụ thuộc của nó vào công suất kích thích quang và nhiệt độ. Bên cạnh đó một số cấu trúc nano có khả năng phát xạ exciton với các năng lượng khác nhau cũng đã được đề cập trong chương này.

Hiện nay còn một số vấn đề về công nghệ chế tạo và tính chất quang của TP chưa rõ ràng hoặc chưa được nghiên cứu như vai trò của ligand OA và TOP đối với cấu trúc tinh thể của NC CdSe; tạo ra cấu trúc nano dị chất dạng TP không sử dụng axit phosphonic với phát xạ được tăng cường hoặc có cấu trúc hai đỉnh; bản chất các chuyển dời quang trong TP; tính chất quang của TP đồng chất và TP dị chất trong mối liên quan với công suất kích thích quang và nhiệt độ. Ý tưởng và cách tiếp cận nghiên cứu các vấn đề này sẽ được trình bày trong Chương 2.

## 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, 15 năm trước dung môi không liên kết ODE và CdO đã được đề xuất sử dụng trong công nghệ hóa ướt. ODE là dung môi lý tưởng để chế tạo các NC có chất lượng tốt do có điểm nóng chảy thấp (nhỏ hơn 20°C), điểm sôi khá cao (~ 320°C), giá thành thấp, ít độc hại, hầu như không phản ứng với các tiền chất và có khả năng hòa tan tốt với nhiều hợp chất ở nhiệt độ cao [64]. ODE không chỉ thích hợp để chế tạo các NC bán dẫn mà còn cho phép điều khiển hoạt tính hóa học của monomer bằng cách thay đổi nồng độ ligand trong dung dịch phản ứng [133]. Do đó có thể thiết lập sự cân bằng giữa sự tạo mầm và phát triển NC để nhận được kích thước mong muốn và phân bố kích thước hẹp [42, 133, 134]. CdO là oxit có sẵn trong tự nhiên, an toàn và có giá thành thấp. Có thể sử dụng OA (là loại axit béo có trong tự nhiên) như ligand cho tiền chất Cd và ổn định NC [133]. Theo xu hướng sử dụng công nghệ sạch các đối tượng nghiên cứu của luận án cũng được nghiên cứu chế tạo trong hệ phản ứng ODE-OA hoặc ODE-OA-TOP.

Bột oxit cadmium (CdO; 99,99%), bột selen (Se; 99,999%), bột lưu huỳnh (S; 90%), ODE (90%), OA (90%), TOP (90%) và OAm (70%) được mua từ hãng Aldrich. Các hóa chất isopropanol và toluene do Trung Quốc sản xuất. Khí N<sub>2</sub> siêu sạch (99,999%) được nhập khẩu từ Singapore.

### 2.1.2. Chế tạo các dung dịch tiền chất

- *Dung dịch tiền chất Cd*: CdO được hòa tan trong OA và ODE tại 200°C trong 60 phút, sau đó nhiệt độ được tăng lên 280°C và dung dịch tiền chất được tiếp tục khuấy tại nhiệt độ này khoảng 30 phút.
- *Dung dịch tiền chất Se*: Hai loại dung dịch tiền chất Se đã được chế tạo, cụ thể là sử dụng TOP và không sử dụng TOP.

Đối với dung dịch tiền chất Se sử dụng TOP (được viết tắt là dung dịch tiền chất TOPSe), bột Se được hòa tan trong TOP và ODE tại 80°C trong 60 phút.

Đối với dung dịch tiền chất Se không sử dụng TOP (được viết tắt là dung dịch tiền chất ODE-Se) thì bột Se được hòa tan trực tiếp trong ODE tại 180°C trong các khoảng thời gian khác nhau là 2, 5, 10, 15, 20 và 23 giờ nhằm mục đích lựa chọn thời gian chế tạo dung dịch tiền chất này.

- *Dung dịch tiền chất S*: Bột S được hòa tan trực tiếp trong ODE tại 80°C trong 60 phút.

Việc chế tạo các dung dịch tiền chất và TP đều được thực hiện trong môi trường khí N<sub>2</sub> siêu sạch.

### 2.1.3. Tetrapod CdSe

TP CdSe được chế tạo bằng cách bơm nhanh dung dịch tiền chất TOPSe vào bình ba cổ chứa dung dịch tiền chất Cd đã được đốt nóng đến nhiệt độ phản ứng. Các mẫu TP CdSe được lấy ra sau các khoảng thời gian phản ứng khác nhau từ 0,5 đến 180 phút và được để nguội tự nhiên xuống nhiệt độ phòng.

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. 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 xác định nguyên nhân gây ra sự tán mạn trong các công bố về tính chất quang của TP có phải do kích thước hay không, đồng thời làm sáng tỏ bản chất các chuyển dời quang trong TP. Bảng 2.1 trình bày điều kiện chế tạo các mẫu TP CdSe được khảo sát trong luận án.

**Bảng 2.1.** Ký hiệu và điều kiện chế tạo các mẫu TP CdSe

| Hệ mẫu | Nồng độ ligand (M) |       | Nồng độ tiền chất (M) |       | Nhiệt độ (°C)<br>(tạo mầm/NC) |
|--------|--------------------|-------|-----------------------|-------|-------------------------------|
|        | [OA]               | [TOP] | [Cd]                  | [Se]  |                               |
| T1     | 0,2                | 0,075 | 0,033                 | 0,017 | 200/200                       |
| T2     | 0,07               | 0,025 | 0,011                 | 0,006 | 200/200                       |
| T3     | 0,2                | 0,075 | 0,033                 | 0,017 | 220/220                       |
| T4     | 0,2                | 0,075 | 0,033                 | 0,017 | 260/220                       |

#### 2.1.4. Tetrapod dị chất

Ngoài TP CdSe hai đối tượng nghiên cứu khác của luận án là TP dị chất có một đỉnh phát xạ và TP dị chất có hai đỉnh phát xạ. Để phân biệt hai loại đối tượng nghiên cứu này thì *TP dị chất* được qui ước dùng để chỉ loại có một đỉnh phát xạ, còn *tetrapod-giống lưỡng tử (TPQW)* được dùng để chỉ loại có hai đỉnh phát xạ.

TP dị chất thường được chế tạo theo qui trình hai bước, tức là tách riêng giai đoạn chế tạo lõi và giai đoạn chế tạo các nhánh [32, 115, 126]. Ưu điểm của qui trình chế tạo này là có thể chủ động thay đổi kích thước lõi và các nhánh của TP cũng như đạt được phân bố hẹp cả về kích thước và hình dạng [58].

*Chế tạo lõi CdSe:* Lõi CdSe được chế tạo bằng cách bơm nhanh dung dịch tiền chất ODE-Se vào bình cầu thủy tinh ba cổ chứa dung dịch tiền chất Cd đã được đốt nóng đến nhiệt độ phản ứng. Dung dịch tiền chất ODE-Se được tạo ra tại 180°C trong 5 giờ đã được lựa chọn để chế tạo lõi CdSe (xem Phụ lục,

Mục 1). Vì nhiệt độ phản ứng ảnh hưởng đến liên kết của ligand với bề mặt của NC nên ligand không ảnh hưởng một cách độc lập đến cấu trúc tinh thể của NC CdSe. Thêm vào đó vai trò của các ligand OA và TOP đối với cấu trúc tinh thể của NC CdSe còn chưa rõ ràng. Vì vậy các thí nghiệm chế tạo lõi CdSe đã được thực hiện tại các nhiệt độ phản ứng khác nhau (200, 280 và 310°C) với các nồng độ OA khác nhau (0,05 và 0,4 M).

*Chế tạo các nhánh CdS:* Việc tạo các nhánh CdS từ lõi CdSe thường được thực hiện bằng cách bơm nhanh hỗn hợp dung dịch chứa lõi CdSe đã làm sạch bề mặt và dung dịch tiền chất S vào dung dịch tiền chất Cd đã được đốt nóng đến nhiệt độ phản ứng. Các công bố trước đây cho thấy các nhánh của TP dị chất thường được chế tạo khi sử dụng axit phosphonic [32, 40, 115]. 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 để chế tạo TP dị chất ba giải pháp công nghệ khác nhau đã được khảo sát:

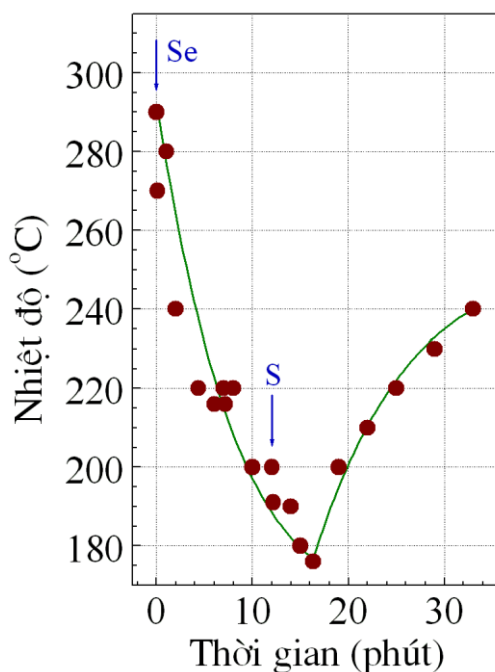
- *Giải pháp thứ nhất* là tạo thể hóa học cao của monomer trong dung dịch phản ứng. Giải pháp công nghệ này dựa trên công bố về ảnh hưởng của nồng độ tiền chất đến sự phát triển dị hướng của NC [133].
- *Giải pháp thứ hai* là kết hợp tạo thể hóa học cao của monomer trong dung dịch phản ứng và sử dụng OAm làm dung môi phản ứng thay cho ODE. OAm là alkyl amine bậc nhất có mạch dài và được xem là thuận lợi cho sự phát triển dị hướng của NC [68].
- *Giải pháp thứ ba* là chế tạo lõi ZB-CdSe với bốn mầm tinh thể WZ-CdSe trên các mặt (111) của lõi. Nhờ vậy có thể dễ dàng tạo ra bốn nhánh CdS từ các mặt tinh thể (111) của lõi CdSe. Kết quả nghiên cứu

trước đây của TS. Lê Bá Hải cho thấy TP CdSe được tạo ra với hiệu suất cao trong hệ phản ứng ODE-OA-TOP [1]. 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 kết hợp tăng nhiệt độ phản ứng với việc giảm nồng độ OA [31, 64]. Các thí nghiệm khảo sát để lựa chọn nồng độ OA, nhiệt độ và thời gian phản ứng sẽ được trình bày chi tiết trong Chương 3.

Các thí nghiệm theo ba giải pháp công nghệ trên được tiến hành như sau:

- *Thí nghiệm 1*: Chế tạo các nhánh CdS của TP dị chất CdSe/CdS với nồng độ các tiền chất cao và  $[S]=2[Cd]$  tại hai nhiệt độ phản ứng là 170 và 240°C. Trên thực tế bề mặt lõi CdSe thường bị tan ra khi bơm vào dung dịch nóng, dẫn đến tạo thành lớp hợp kim  $CdSe_{1-x}S_x$  tại các bề mặt tiếp giáp lõi/nhánh. Việc sử dụng nồng độ S lớn hơn so với nồng độ Cd nhằm tạo hàng rào thế đột ngột tại các bề mặt tiếp giáp này. Lý do thử nghiệm với hai nhiệt độ phản ứng xuất phát từ hai hệ quả trái ngược nhau của nhiệt độ đối với sự phát triển dị hướng của NC. Nhiệt độ cao một mặt thúc đẩy sự phát triển nhanh của NC nhưng mặt khác lại làm giảm liên kết của ligand với bề mặt NC. Do đó hiệu quả của “khuôn mềm” được tạo thành bởi ligand bị giảm đi.
- *Thí nghiệm 2*: Sử dụng OAm làm môi trường phản ứng thay cho ODE. Các thông số công nghệ khác được giữ nguyên như thí nghiệm 1.
- *Thí nghiệm 3*: So với các thí nghiệm 1 và 2 thì thí nghiệm 3 có hai sự thay đổi như sau: (i) Lõi CdSe được chế tạo trong hệ phản ứng ODE-OA-TOP để tạo ra bốn mầm tinh thể WZ-CdSe trên các mặt tinh thể (111) của lõi; (ii) Sử dụng qui trình chế tạo liên tiếp (tức là các nhánh được chế tạo tiếp ngay sau khi kết thúc giai đoạn chế tạo lõi) nhằm tiết

kiệm nguyên vật liệu, hóa chất và rút ngắn thời gian chế tạo. Hình 2.1 trình bày giản đồ nhiệt độ-thời gian phản ứng chế tạo TP dị chất. Dung dịch tiền chất TOPSe được bơm nhanh vào dung dịch tiền chất Cd (có nồng độ được tính cho cả các nhánh) tại 290°C. Sau đó nhiệt độ được giảm xuống để giảm nồng độ Se trong dung dịch phản ứng và tránh quá trình phân kỳ kích thước của NC. Tại 200°C dung dịch tiền chất S được bơm nhanh vào bình phản ứng. Nhiệt độ tiếp tục được giảm xuống 175°C và sau đó được tăng đến 240°C để tạo các nhánh từ bốn mầm tinh thể WZ-CdSe trên bốn mặt (111) của lõi CdSe. Sự tăng nhiệt độ đến 240°C không chỉ để tạo nhánh mà còn có tác dụng làm tốt hơn chất lượng tinh thể của TP dị chất. Trên thực tế nhiệt độ bơm dung dịch tiền chất TOPSe, thời gian giữ hệ phản ứng tại nhiệt độ này và thời điểm bơm dung dịch tiền chất S đã được kết hợp điều chỉnh để chế tạo các mẫu TP dị chất có năng lượng phát xạ khác nhau.



**Hình 2.1.** Giản đồ nhiệt độ-thời gian chế tạo TP dị chất theo qui trình liên tiếp.

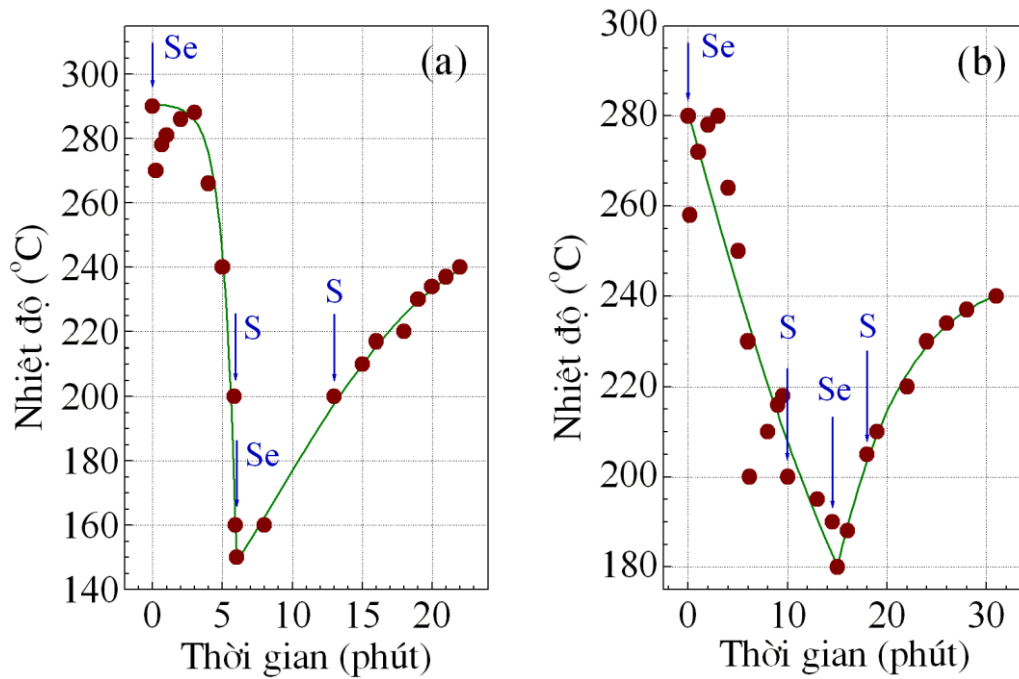
TP dị chất được chế tạo theo qui trình liên tiếp thường có các nhánh là hợp chất bán dẫn ba thành phần  $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$  do một lượng tiền chất Se còn dư trong dung dịch phản ứng sau giai đoạn chế tạo lõi. Có thể tận dụng điều này để tạo ra trường cuộn tập trung các hạt tải về phía lõi của TP dị chất. Hoạt tính hóa học của TOPSe mạnh hơn so với hoạt tính hóa học của ODE-S sẽ tạo ra sự thay đổi dần trong phân bố các nguyên tố hóa học theo chiều dài nhánh, cụ thể là hàm lượng Se giảm dần, còn hàm lượng S tăng dần theo chiều từ lõi đến điểm cuối của các nhánh. Sự tăng hàm lượng S làm mở rộng vùng cấm và tạo ra trường cuộn các hạt tải được sinh ra trong các nhánh về phía lõi CdSe. Bảng 2.2 trình bày các điều kiện chế tạo trong các thí nghiệm mô tả ở trên.

**Bảng 2.2.** Các điều kiện chế tạo nhánh theo qui trình hai bước (các thí nghiệm 1 và 2) và chế tạo lõi, nhánh theo qui trình liên tiếp (thí nghiệm 3)

| Thí nghiệm | Nồng độ ligand (M) |       | Nồng độ tiền chất (M) |       |      | Nhiệt độ (°C) |
|------------|--------------------|-------|-----------------------|-------|------|---------------|
|            | [OA]               | [TOP] | [Cd]                  | [Se]  | [S]  |               |
| 1          | 0,05               | -     | 0,02                  | -     | 0,04 | 170, 240      |
| 2          | 0,05               | -     | 0,02                  | -     | 0,04 | 170, 240      |
| 3          | 0,05               | 0,09  | 0,012                 | 0,006 | 0,02 | 290-175-240   |

#### 2.1.5. Tetrapod-giếng lượng tử

TPQW là loại cấu trúc nano mới với giếng thế được tạo ra trên các nhánh để 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. Sự tạo giếng thế trên các nhánh được thực hiện bằng cách bơm bổ sung dung dịch tiền chất TOPSe giữa hai lần bơm dung dịch tiền chất S tại 200°C. Trên Hình 2.2(a) và Hình 2.2(b) trình bày các giản đồ nhiệt độ-thời gian chế tạo hai loại TPQW có hình dạng nhánh và độ sâu giếng thế khác nhau (được gọi tương ứng là TPQW loại 1 và TPQW loại 2).



**Hình 2.2.** *Giản đồ nhiệt độ-thời gian chế tạo TPQW: (a) loại 1; và (b) loại 2. Đường liền nét thể hiện xu hướng thay đổi nhiệt độ trong quá trình chế tạo. Các mũi tên chỉ thời điểm bơm các dung dịch tiền chất TOPSe và S.*

Tương tự như cách chế tạo TP dị chất sự giảm nhiệt độ sau khi bơm dung dịch tiền chất TOPSe cũng nhằm giảm nồng độ Se trong dung dịch phản ứng và tránh quá trình phân kỳ kích thước của lõi CdSe. Còn sự tăng nhiệt độ trong giai đoạn tiếp theo nhằm tạo ra thành thứ hai của giếng thế và ủ nhiệt TPQW.

Cường độ huỳnh quang do tái hợp phát xạ trong giếng thế 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. Khác với TPQW loại 2 mẫu TPQW loại 1 được chế tạo với nhiệt độ tạo lõi cao hơn, lượng tiền chất TOPSe bổ sung ít hơn (Bảng 2.3) và được bơm vào bình phản ứng tại nhiệt độ thấp hơn (Hình 2.2). Nhiệt độ chế tạo lõi CdSe của TPQW loại 1 cao hơn nhằm tăng số lượng mầm tinh thể để giảm mạnh hơn nồng độ monomer theo thời gian phản ứng. Bằng cách này có thể chờ đợi các nhánh của TPQW loại 1 sẽ ngắn hơn và có

đường kính giảm dần theo chiều dài của nhánh để tăng cường trường cuốn các hạt tải sinh ra trong các nhánh về phía lõi. Bên cạnh đó giếng thế trên các nhánh của TPQW loại 1 cũng sẽ nông hơn so với giếng thế của TPQW loại 2.

**Bảng 2.3.** Điều kiện chế tạo hai loại mẫu TPQW

| STT | TPQW   | Nồng độ tiền chất (mol/lít)                                                                       | Nhiệt độ (°C) |
|-----|--------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| 1   | Loại 1 | [Cd]=0,012; [Se]=0,006;<br>[S]=0,02; [Se] <sub>bổ sung</sub> =0,004; [S] <sub>bổ sung</sub> =0,01 | 290-150-240   |
| 2   | Loại 2 | [Cd]=0,012; [Se]=0,006;<br>[S]=0,02; [Se] <sub>bổ sung</sub> =0,006; [S] <sub>bổ sung</sub> =0,01 | 280-180-240   |

Như vậy bằng cách sử dụng qui trình chế tạo liên tiếp kết hợp với việc điều khiển nhiệt độ và bơm các dung dịch tiền chất TOPSe và S tại các thời điểm thích hợp thì cấu trúc TPQW sẽ bao gồm các miền có thành phần hóa học là lõi(ZB-CdSe)/nhánh(WZ-CdSe/CdSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>/CdSe<sub>1-y</sub>S<sub>y</sub>/CdSe<sub>1-z</sub>S<sub>z</sub>), trong đó các giá trị x và z tăng dần theo chiều dài nhánh với  $y < \bar{x}$  và  $\bar{x} < \bar{z}$ .

### 2.1.6. Làm sạch mẫu

Các mẫu được làm sạch bằng cách phân tán dung dịch phản ứng chứa NC trong isopropanol theo tỉ lệ thể tích 1:3, sau đó được ly tâm với tốc độ 3000 vòng/phút trong 3 phút. Một phần sản phẩm dạng bột được sử dụng để khảo sát cấu trúc tinh thể và sự phụ thuộc phổ PL vào nhiệt độ. Phần còn lại của sản phẩm được phân tán trong toluene để khảo sát hình dạng, kích thước, các đặc trưng hấp thụ quang, PL, PLE và sự phụ thuộc phổ PL vào công suất kích thích quang.

### 2.2. Các phương pháp khảo sát đặc trưng của mẫu

Các đặc trưng của mẫu như hình dạng, kích thước, cấu trúc tinh thể và các đặc trưng quang phổ của TP đồng chất, TP dị chất và TPQW được khảo sát khi sử dụng các phương pháp TEM, XRD, hấp thụ quang, PL và PLE.

### 2.2.1. Hiển vi điện tử truyền qua

TEM là phương pháp quan sát trực tiếp hình dạng và xác định kích thước của NC. Nguyên tắc hoạt động của TEM là sử dụng chùm điện tử năng lượng cao chiếu vào mẫu. Ảnh tạo ra từ tương tác của chùm điện tử với mẫu được khuếch đại nhờ các thấu kính điện tử và sau đó được hội tụ trên thiết bị thu ảnh như màn huỳnh quang, phim ảnh hoặc CCD. TEM có độ phân giải cao hơn nhiều so với hiển vi quang học nhờ bước sóng de Broglie rất nhỏ của chùm điện tử. Các mẫu NC phân tán trong toluene với nồng độ rất thấp được rửa lên lưới đồng phủ màng carbon và để khô tự nhiên. Phép đo ảnh TEM được thực hiện trên hệ đo JEM-1010 (JEOL) với điện áp hoạt động 80 kV tại Viện Vệ sinh Dịch tễ Trung ương.

### 2.2.2. Nhiễu xạ tia X

Phương pháp XRD được sử dụng để xác định cấu trúc tinh thể của NC. Phương pháp này dựa trên hiện tượng nhiễu xạ tia X khi thỏa mãn điều kiện phản xạ Bragg:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (2.1)$$

trong đó  $d_{hkl}$  là khoảng cách giữa các mặt tinh thể phản xạ,  $\theta$  là góc phản xạ,  $\lambda$  là bước sóng của tia X và  $n$  là số bậc phản xạ. Tập hợp các cực đại nhiễu xạ Bragg dưới các góc  $2\theta$  khác nhau được ghi nhận và hiển thị trên giản đồ XRD.

Giản đồ XRD của các mẫu được ghi trên thiết bị SIEMENS D-5005 tại Trường Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội và thiết bị SIEMENS D-5000 tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam khi sử dụng vạch  $K_\alpha$  của Cu ( $\lambda=1,541\text{\AA}$ ) và công suất tia X cỡ 1500 W. Các mẫu ở dạng bột được trải trên lam kính và được đo với góc  $2\theta$  trong khoảng từ  $10^\circ$  đến  $70^\circ$ . Cấu trúc tinh thể của mẫu được nhận biết nhờ các thẻ chuẩn JCPDS – ICDD.

### 2.2.3. Hấp thụ quang

Các phép đo phổ hấp thụ quang được thực hiện theo nguyên tắc hai chùm tia trên thiết bị Jasco V570 tại Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội. Các NC được phân tán trong toluene với nồng độ thấp. Độ hấp thụ tại vị trí đỉnh hấp thụ thứ nhất của các mẫu được giữ nhỏ hơn 0,1 để giảm sự tái hấp thụ và tán xạ ánh sáng.

Phổ hấp thụ của NC được sử dụng để thu nhận các thông tin về hiệu ứng giam giữ lượng tử đối với các hạt tải, độ dịch Stokes, phân bố kích thước hạt, các mức năng lượng cơ bản và kích thích của exciton. Các mức năng lượng kích thích của exciton sẽ được xác định gần đúng từ vị trí các cực tiểu trên đường đạo hàm bậc hai của phổ hấp thụ [38].

### 2.2.4. Quang huỳnh quang

Phép đo PL và phát xạ chuyển đổi ngược (UCL) được thực hiện trên phổ kế LABRAM-1B (Horiba Jobin Yvon) tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Phổ kế được trang bị hai nguồn kích thích là laser Ar (488 nm) và He-Ne (632,8 nm). Công suất kích thích quang được thay đổi bằng cách kết hợp thay đổi công suất lỗi ra của laser và kính lọc cường độ trung tính. Phổ kế LABRAM-1B còn được trang bị Linkam THMS 600 (Linkam Scientific Instruments Ltd.) cho khả năng thay đổi nhiệt độ mẫu trong khoảng từ -196 đến 600°C với độ chính xác  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ . Kết quả khảo sát tính ổn định của hệ đo cho thấy độ dao động cường độ huỳnh quang của mẫu nhỏ hơn  $\pm 5\%$ . Hình 2.3 là bố trí thí nghiệm khảo sát sự phụ thuộc phổ PL của TP vào nhiệt độ.

Các mẫu dạng lỏng được sử dụng để đo phổ PL tại nhiệt độ phòng và sự phụ thuộc phổ PL vào công suất kích thích quang. Vật kính có tiêu cự 40 mm được sử dụng trong các phép đo này. Đường kính vết laser tại điểm hội tụ là  $\sim 1$  mm.



**Hình 2.3.** *Bố trí thí nghiệm khảo sát sự phụ thuộc phổ PL vào nhiệt độ khi sử dụng phổ kế LABRAM-1B và thiết bị Linkam THMS 600.*

Các phép đo phổ PL theo nhiệt độ được thực hiện đối với các mẫu dạng bột trải trên lam kính mỏng. Trên thực tế vết laser hội tụ trên bề mặt mẫu có đường kính khoảng vài micromet và mẫu thường bị dịch chuyển khi thay đổi nhiệt độ, trong khi đó thì bề mặt và độ dày của mẫu thường không đồng nhất. Vì vậy để khai thác sự phụ thuộc cường độ huỳnh quang vào nhiệt độ thì vị trí điểm đo luôn được chỉnh về vị trí ban đầu khi nhiệt độ mẫu đã ổn định.

Cũng như phương pháp hấp thụ quang PL là phương pháp không thể thiếu được khi nghiên cứu tính chất quang của các NC. Phổ PL cung cấp thông tin về chuyển dời quang, về các đặc trưng phát xạ như năng lượng, FWHM và cường độ phát xạ. Từ đó có thể đánh giá màu phát xạ, độ đơn sắc, phân bố kích thước hạt và so sánh hiệu suất phát xạ của các mẫu. Trong mối liên hệ với điều kiện chế tạo thì từ phổ hấp thụ và phổ PL có thể đánh giá ảnh hưởng của các thông số công nghệ lên chất lượng của các NC và tính chất quang của chúng. Một số thông tin vật lý quan trọng khác như sự tái chuẩn hóa vùng cấm, hiệu ứng uốn cong vùng, sự truyền hạt tải, sự chống dập tắt huỳnh quang cũng như sự dập tắt huỳnh quang do nhiệt độ, v.v... có thể nhận được khi khảo sát sự phụ thuộc phổ PL vào công suất kích thích quang và nhiệt độ.

Tùy thuộc vào dạng phổ PL là đối xứng hoặc bất đối xứng mà các đặc trưng phổ như vị trí năng lượng của đỉnh huỳnh quang, FWHM và cường độ phát xạ sẽ được xác định khi làm khớp phổ thực nghiệm bằng hàm tổ hợp Gauss-Lorentz đối xứng hoặc bất đối xứng.

#### **2.2.5. Kích thích quang huỳnh quang**

Phổ PLE liên quan với tương tác giữa bức xạ điện từ và vật chất. Trong phép đo PLE thì tần số của ánh sáng kích thích được thay đổi và huỳnh quang được dò tìm tại tần số phát xạ của vật liệu nghiên cứu. Vì phép đo PLE đòi hỏi số các hạt tải quang được sinh ra phải bằng nhau tại mỗi bước sóng kích thích nên công suất của bức xạ tới phải tỉ lệ nghịch với bước sóng kích thích. Phép đo PLE thường hay được sử dụng khi các đỉnh phát xạ có năng lượng khác nhau nhưng các đỉnh hấp thụ tương ứng với chúng bị xen phủ lẫn nhau. Phổ PLE cung cấp các thông tin về sự tạo thành cấu trúc nano dị chất, cấu trúc các mức điện tử của vật liệu, sự truyền năng lượng, bản chất các đỉnh huỳnh quang là loại I hay loại II, ... Các phổ PLE sử dụng trong luận án đã nhận được trên phổ kế FL3-22 (Horiba) tại Trường Đại học Duy Tân, thành phố Đà Nẵng.

## Kết luận chương 2

Chương 2 trình bày các giải pháp công nghệ và thực nghiệm đã tiến hành để nghiên cứu chế tạo các loại TP trên cơ sở các hợp chất bán dẫn CdSe và CdS cũng như các phương pháp khảo sát đặc trưng của vật liệu, điều kiện đo và các thông tin vật lý cần khai thác từ kết quả đo, cụ thể là:

### *Về công nghệ chế tạo*

Bốn hệ mẫu TP CdSe (được ký hiệu từ T1 đến T4) được chế tạo với các nồng độ ligand, nồng độ tiền chất, nhiệt độ tạo mầm và phát triển NC khác nhau. Giải pháp được đề xuất để chế tạo TP dị chất CdSe/CdS là tạo mầm tinh thể có cấu trúc WZ trên bốn mặt (111) của NC ZB-CdSe. Một loại cấu trúc nano mới là TPQW đã được nghiên cứu chế tạo trong hệ phản ứng ODE-OA-TOP khi sử dụng qui trình chế tạo liên tiếp. Việc tạo các nhánh có hình dạng, kích thước khác nhau và giếng thế có độ sâu khác nhau được thực hiện bằng cách kết hợp điều chỉnh các thông số công nghệ như nhiệt độ, lượng tiền chất Se bổ sung và thời điểm bơm các dung dịch tiền chất.

### *Về khảo sát các đặc trưng của mẫu*

Hình dạng, kích thước, cấu trúc tinh thể và tính chất quang phổ của TP đồng chất, TP dị chất và TPQW được khảo sát khi sử dụng phương pháp TEM, XRD, hấp thụ quang, PL và PLE. Các phép đo sự phụ thuộc phổ PL vào công suất kích thích quang và nhiệt độ được thực hiện nhằm khai thác các thông tin cần thiết cho nội dung nghiên cứu của luận án.

Các kết quả nghiên cứu chế tạo và tính chất quang của TP đồng chất, TP dị chất và TPQW sẽ được trình bày và thảo luận trong Chương 3 và Chương 4 của luận án.

CHƯƠNG 3

**KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO**

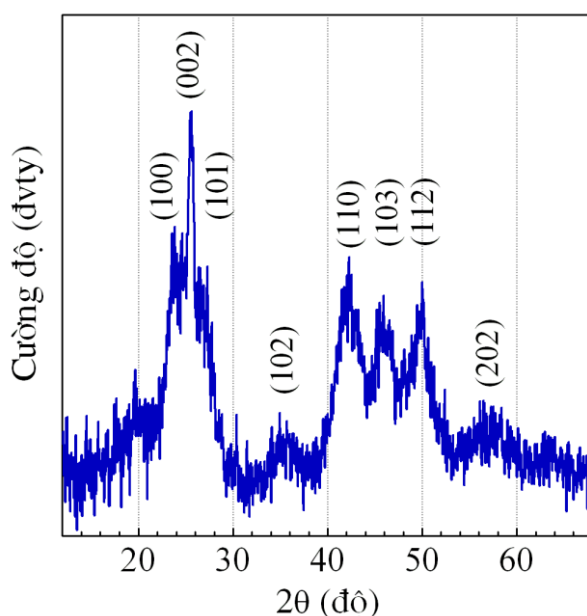
**TETRAPOD CdSe, CdSe/CdS VÀ TETRAPOD-GIẾNG LƯỢNG TỬ**

**LỖI (ZB-CdSe)/NHÁNH (WZ-CdSe/CdSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>/CdSe<sub>1-y</sub>S<sub>y</sub>/CdSe<sub>1-z</sub>S<sub>z</sub>)**

Chương 3 trình bày và thảo luận kết quả nghiên cứu các vấn đề còn chưa rõ ràng về 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

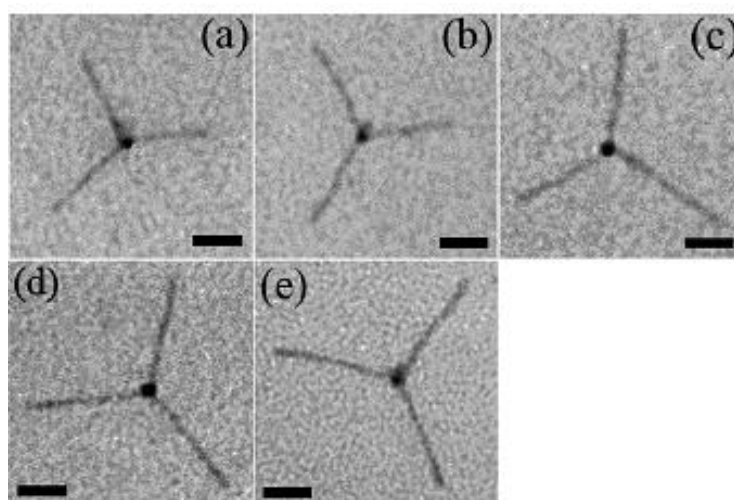
Hiểu biết về ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian phản ứng đến kích thước lõi và các nhánh cho khả năng chủ động điều khiển kích thước của TP CdSe để nhận được tính chất quang mong muốn. Vì vậy đây là một trong các vấn đề được quan tâm nghiên cứu trong luận án. Giản đồ XRD của TP CdSe trên Hình 3.1 thể hiện cấu trúc WZ với các đỉnh nhiễu xạ tại 23,9; 25,5; 27; 35,5; 42,1; 46; 49,8 và 57,1° tương ứng với các chỉ số Miller (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112) và (202).



**Hình 3.1.** Giản đồ XRD của TP CdSe thuộc hệ mẫu T1 và được chế tạo với thời gian phản ứng 30 phút.

Đỉnh nhiễu xạ (002) khá hẹp và có cường độ lớn hơn so với cường độ của các đỉnh (100) và (101) phản ánh sự định hướng của một trong các nhánh TP vuông góc với mặt phẳng đế. Do các đỉnh nhiễu xạ của cấu trúc ZB trùng với một số đỉnh của cấu trúc WZ nên không thể phân biệt được pha cấu trúc ZB của lõi CdSe trên Hình 3.1.

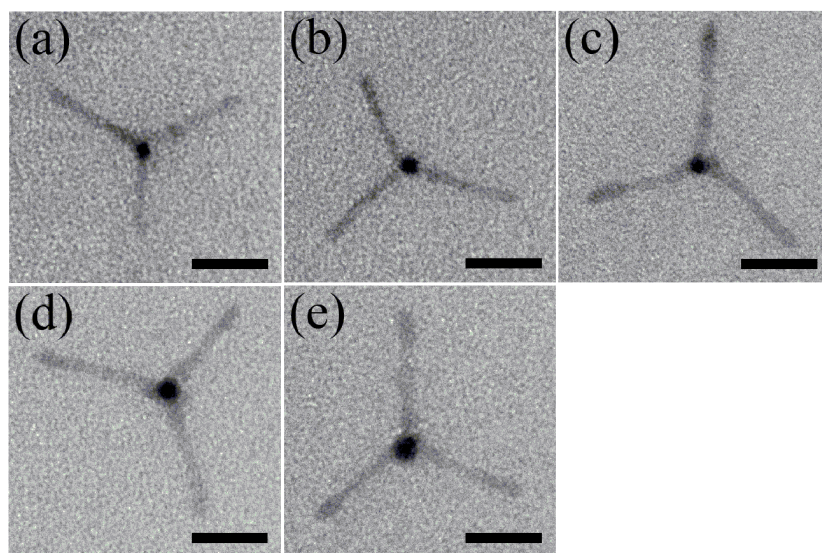
Có thể đánh giá sự thay đổi kích thước của các TP CdSe trong mối liên hệ với nhiệt độ và thời gian phản ứng dựa trên các ảnh TEM của chúng. Hình 3.2 là ảnh TEM của một số mẫu TP CdSe thuộc hệ mẫu T1 được chế tạo tại 200°C với các thời gian phản ứng khác nhau (xem Bảng 2.1). Trong giai đoạn đầu của phản ứng thì chiều dài trung bình của các nhánh tăng lên khi tăng thời gian phản ứng, đạt giá trị lớn nhất ( $\sim 50$  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°C/200°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. Như có thể thấy trên Hình 3.3 chiều dài trung bình của các nhánh tăng lên khi tăng thời gian phản ứng, đạt giá trị lớn nhất ( $\sim 32$  nm) tại 20 phút và sau đó bị giảm xuống còn  $\sim 28$  nm tại 60

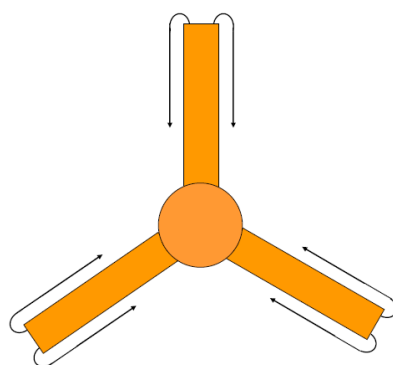
phút. Đáng chú ý là mặc dù cả đường kính của lõi và đường kính của các nhánh đều tăng lên trong suốt quá trình chế tạo nhưng tốc độ thay đổi đường kính của chúng lại khác nhau trong các giai đoạn khác nhau của phản ứng. Khi thời gian phản ứng tăng đến 20 phút thì đường kính trung bình của lõi tăng từ 4,8 đến 5,2 nm, còn đường kính trung bình của các nhánh tăng từ 3,7 đến 4,0 nm. Tuy nhiên trong khoảng thời gian từ 20 đến 60 phút thì đường kính trung bình của lõi tăng nhanh hơn (từ 5,2 đến 6,5 nm) so với đường kính trung bình của các nhánh (từ 4,0 đến 4,5 nm).



**Hình 3.3.** Ảnh TEM của 5 mẫu TP CdSe thuộc hệ mẫu T2 được chế tạo tại 260°C/220°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.

Kết quả so sánh các Hình 3.2 và 3.3 cho thấy TP CdSe thuộc hệ mẫu T2 có các nhánh ngắn hơn và sự giảm chiều dài các nhánh cũng xảy ra sớm hơn. Đây là ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đối với sự phát triển của TP. Nhiệt độ cao làm tăng tốc độ tạo mầm tinh thể [96]. Sự phát triển các TP CdSe từ số lượng lớn hơn của các mầm tinh thể được tạo thành sẽ làm giảm mạnh nồng độ monomer trong dung dịch phản ứng. Hệ quả là các nhánh của TP trở nên ngắn hơn và sự giảm chiều dài của chúng cũng xảy ra sớm hơn.

Trên thực tế các NC dị hướng được chế tạo trong thời gian dài thường có xu hướng biến đổi thành dạng cầu để giảm năng lượng bề mặt. Theo xu hướng biến đổi hình dạng này thì cơ chế thay đổi đường kính lõi và kích thước các nhánh của TP CdSe theo thời gian phản ứng được đề xuất như sau: Khi nồng độ monomer trong dung dịch phản ứng giảm đến giá trị nào đó thì giai đoạn phát triển các nhánh của TP theo chiều dài (giai đoạn 1D) kết thúc và chuyển sang giai đoạn tăng đường kính của lõi và đường kính của các nhánh (giai đoạn 2D). Nhưng khác với trường hợp của RD trong giai đoạn phát triển 2D của TP thì chỉ có điểm cuối của các nhánh bị tan ra, làm giảm chiều dài của chúng. Luồng vật chất từ điểm cuối của mỗi nhánh có xu hướng trượt theo bề mặt các nhánh và hướng vào tâm của TP như được minh họa trên Hình 3.4. Hệ quả là đường kính của lõi sẽ tăng nhanh hơn so với đường kính của các nhánh.



**Hình 3.4.** Cơ chế thay đổi kích thước của TP khi nồng độ monomer trong dung dịch phản ứng ở mức thấp.

Như vậy sự vận chuyển vật chất trong quá trình Ostwald xảy ra khác nhau đối với tập hợp các NC có dạng cầu và không cầu. Trong trường hợp của NC dạng cầu thì các hạt có đường kính nhỏ hơn kích thước tới hạn sẽ tan ra và lượng vật chất này được cung cấp cho các hạt có kích thước lớn hơn kích thước tới hạn để tiếp tục phát triển. Ngược lại trong trường hợp của RD và TP thì sự vận chuyển vật chất chỉ xảy ra chủ yếu trong nội bộ mỗi NC.

### 3.2. Tetrapod dị chất

Việc chế tạo TP dị chất theo qui trình hai bước có liên quan đến các vấn đề: (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.

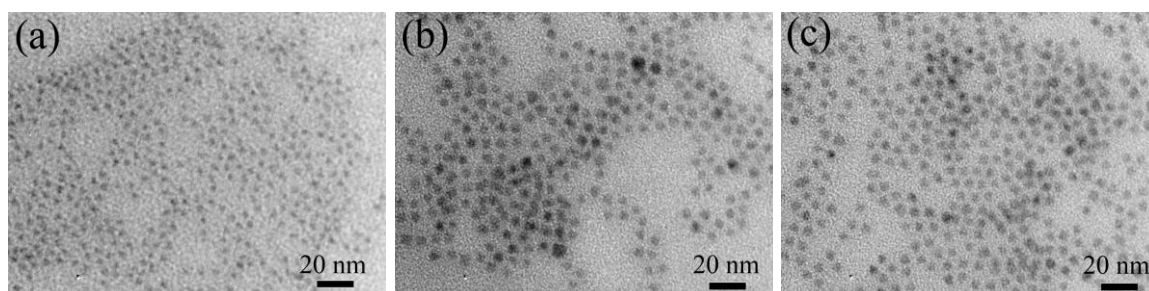
#### 3.2.1. Vai trò của axit oleic và tri-n-octylphosphine đối với cấu trúc tinh thể của NC CdSe

Vì lõi CdSe của TP dị chất được chế tạo khi sử dụng dung dịch tiền chất ODE-Se nên vấn đề cần quan tâm trước hết là thời gian tạo dung dịch tiền chất này. Dựa trên sự thay đổi đặc trưng quang phổ của các hệ mẫu NC CdSe theo thời gian phản ứng (xem Phụ lục, Mục 1) dung dịch tiền chất ODE-Se được chế tạo tại 180°C trong 5 giờ đã được lựa chọn để chế tạo lõi CdSe của TP dị chất.

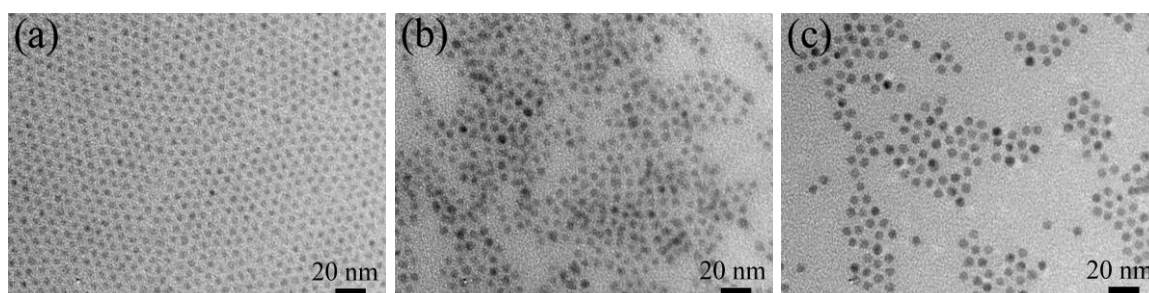
Vấn đề cần quan tâm tiếp theo là vai trò của OA và TOP đối với cấu trúc tinh thể của NC CdSe. Lõi CdSe được chế tạo trong hệ phản ứng đơn giản là ODE-OA. Việc sử dụng dung môi không liên kết ODE và sự hoàn toàn không có mặt TOP trong hệ phản ứng là điều kiện thuận lợi để khảo sát vai trò của OA. Như 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 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 (Hình 3.5), 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.

Phân bố hình dạng, phân bố kích thước và độ tương phản giữa ảnh của các NC với nền tối nhất trên Hình 3.6(c) thể hiện ảnh hưởng của nhiệt độ cao đối với chất lượng của NC CdSe. Như có thể thấy trên các Hình 3.5(a)-3.5(b) kích thước của NC CdSe tăng nhanh từ 3,8 đến 6,2 nm khi tăng thời gian phản ứng từ 0,5 đến 30 phút, sau đó thay đổi rất ít trong khoảng thời gian từ 30 đến 60 phút.

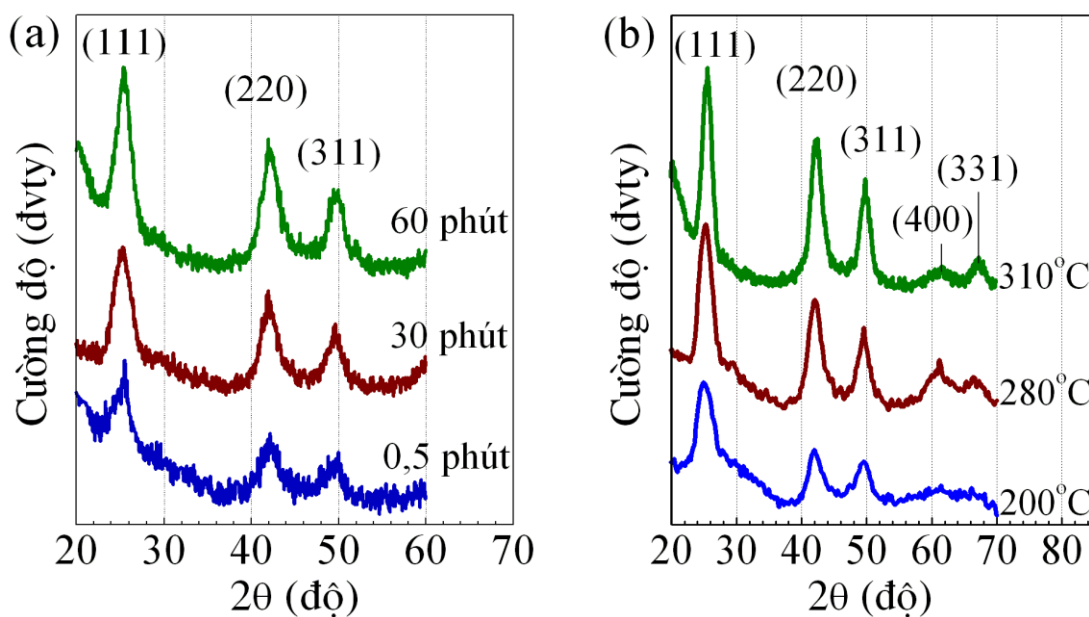


**Hình 3.5.** Ảnh TEM của các NC CdSe được chế tạo tại 280°C, [OA]=0,05 M với thời gian phản ứng khác nhau: (a) 0,5 phút; (b) 30 phút; và (c) 60 phút.



**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.

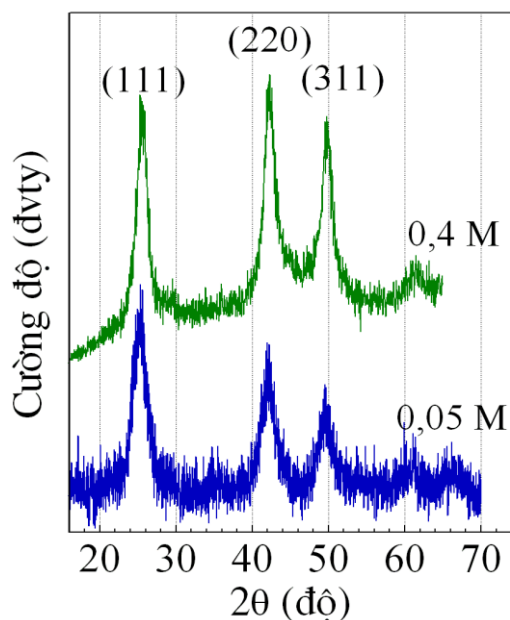
Giải đồ XRD của các mẫu NC CdSe trên Hình 3.7 thể hiện cấu trúc ZB với các đỉnh nhiễu xạ tại 25,3; 42,1; 49,5; 61 và 66,7° tương ứng với các chỉ số Miller (111), (220), (311), (400) và (331). Sự hẹp dần các đỉnh nhiễu xạ theo thời gian (Hình 3.5) và nhiệt độ phản ứng (Hình 3.6) một lần nữa cho thấy chất lượng của NC CdSe được cải thiện rõ rệt khi tăng thời gian hoặc nhiệt độ phản ứng.



**Hình 3.7.** *Giản đồ XRD của các mẫu NC CdSe*

*trương ứng với: (a) Hình 3.5; và (b) Hình 3.6.*

Trên Hình 3.8 so sánh các giản đồ XRD của NC CdSe được chế tạo tại 280°C với các nồng độ OA bằng 0,05 và 0,4 M. Sự tăng nồng độ OA gấp 8 lần cũng không làm thay đổi cấu trúc ZB của NC CdSe.



**Hình 3.8.** *Giản đồ XRD của các NC CdSe chế tạo tại*

*280°C với các nồng độ OA bằng 0,05 M và 0,4 M.*

Dựa trên các bằng chứng thực nghiệm nhận được có thể kết luận trong hệ phản ứng ODE-OA với  $T \leq 310^{\circ}\text{C}$  và  $[\text{OA}] \leq 0,4 \text{ M}$  thì các NC CdSe với kích thước nhỏ hơn 7 nm có cấu trúc ZB. Kết quả này phù hợp với công bố [58] nhưng trái với kết quả được công bố trong [85, 108]. Như có thể thấy từ Bảng 3.1 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 [85] lại khác với kết quả thực nghiệm được công bố trong [58] và kết quả của luận án. *Thứ nhất*, việc sử dụng hệ phản ứng ODE-OA-OAm là không thuận lợi để khảo sát riêng vai trò của OA đối với cấu trúc tinh thể của NC CdS vì OAm cũng có tác dụng ổn định pha WZ của NC CdS [68]. *Thứ hai*, mặc dù đều thuộc nhóm  $\text{A}_2\text{B}_6$  nhưng bản chất hóa lý của vật liệu CdSe và CdS là khác nhau. Do đó không có cơ sở để qui kết quả nghiên cứu vai trò của OA đối với cấu trúc tinh thể của NC CdS cho trường hợp của NC CdSe.

**Bảng 3.1.** Các điều kiện chế tạo NC CdSe và CdS

| Loại NC/<br>hệ phản ứng | T<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | [OA]<br>(M)  | [TOP]<br>(M)  | [OAm]<br>(M) | Cấu<br>trúc    | Công<br>bố         |
|-------------------------|-----------------------------|--------------|---------------|--------------|----------------|--------------------|
| NC CdSe/<br>ODE-OA      | 270                         | 0,3          | -             | -            | ZB             | [58]               |
| NC CdS/<br>ODE-OA-OAm   | 310                         | 0,24         | -             | 0,077        | WZ             | [85]               |
| NC CdSe/<br>ODE-OA-TOP  | 310                         | 0,24         | 0,077         | -            | ZB             |                    |
| NC CdSe/<br>ODE-OA      | 200-310                     | 0,05;<br>0,4 | -             | -            | ZB             | [1],<br>luận<br>án |
| NC CdSe/<br>ODE-OA-TOP  | 200-290                     | 0,2- 0,4     | 0,017-<br>0,2 | -            | ZB, WZ<br>(TP) |                    |

Các kết quả khảo sát của luận án cho thấy: (i) NC CdSe dạng cầu và có cấu trúc ZB luôn luôn nhận được trong hệ phản ứng ODE-OA (không sử dụng TOP) trong khoảng thay đổi khá rộng của điều kiện chế tạo (xem Mục 3.2). Kết quả này cũng khác với kết luận trong công bố [85] (TOP có vai trò ổn định pha cấu trúc ZB của NC CdSe); và (ii) Tùy thuộc vào nhiệt độ phản ứng mà NC CdSe được chế tạo trong hệ phản ứng ODE-OA-TOP hoặc có dạng TP với lõi có cấu trúc ZB và các nhánh có cấu trúc WZ (xem Mục 3.1), hoặc có dạng tựa cầu với lõi có cấu trúc ZB và các mầm tinh thể có cấu trúc WZ trên các mặt (111) của lõi (kết quả của thí nghiệm 3 và sẽ được trình bày trong Mục 3.2.2). Như vậy OA có tác dụng ổn định pha cấu trúc ZB, còn TOP có tác dụng ổn định pha cấu trúc WZ của NC CdSe.

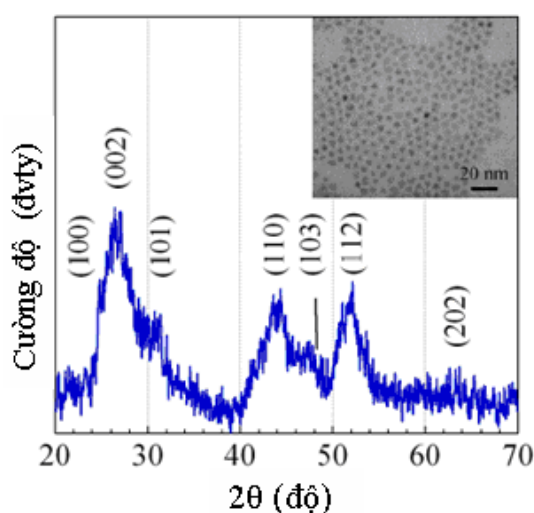
Chúng tôi cho rằng điều kiện chế tạo NC CdSe trong công bố [85] không thích hợp để khảo sát vai trò của TOP đối với cấu trúc tinh thể của NC CdSe. Một số lượng lớn các mầm được tạo thành và sự phát triển rất nhanh của NC tại nhiệt độ 310°C gây ra sự giảm mạnh nồng độ monomer trong dung dịch phản ứng, dẫn đến điều kiện không thuận lợi cho việc hình thành các mầm tinh thể có cấu trúc WZ như khi chế tạo tại các nhiệt độ thấp hơn. Mặt khác nhiệt độ cao làm giảm liên kết chọn lọc của ligand với các bề mặt tinh thể xác định, và do đó làm giảm tác dụng của “khuôn mềm” được tạo thành bởi ligand. Trong trường hợp này thì nhiệt độ đóng vai trò quyết định đối với cấu trúc tinh thể của NC CdSe mà không phải là TOP.

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

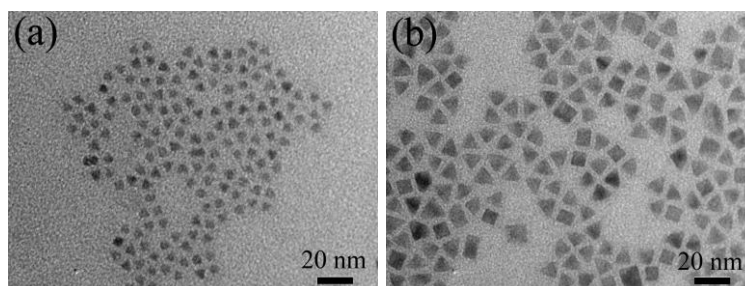
Ảnh hưởng của OA đến cấu trúc tinh thể của NC CdS đã được khảo sát trước khi tiến hành các thí nghiệm 1 và 2 để tạo các nhánh CdS từ lõi CdSe theo qui trình chế tạo hai bước (xem Chương 2). NC CdS được chế tạo trong hệ phản ứng ODE-OA tại  $280^{\circ}\text{C}$  với các nồng độ  $[\text{OA}]=0,2\text{ M}$ ;  $[\text{Cd}]=0,033\text{ M}$ ; và  $[\text{S}]=0,017\text{ M}$ . Khác với NC CdSe ảnh TEM và giản đồ XRD trên Hình 3.9 cho thấy NC CdS có dạng cầu và cấu trúc WZ. Kết quả khảo sát là phù hợp với kết luận về vai trò của OA đối với cấu trúc tinh thể của NC CdS trong công bố [85], đồng thời hệ phản ứng ODE-OA được hy vọng là môi trường phản ứng thuận lợi để tạo ra các nhánh CdS từ lõi CdSe.



**Hình 3.9.** Ảnh TEM và giản đồ XRD của NC CdS được chế tạo trong hệ phản ứng ODE-OA tại  $280^{\circ}\text{C}$  với các nồng độ  $[\text{OA}]=0,2\text{ M}$ ;  $[\text{Cd}]=0,033\text{ M}$  và  $[\text{S}]=0,017\text{ M}$ .

### ***Kết quả thí nghiệm 1***

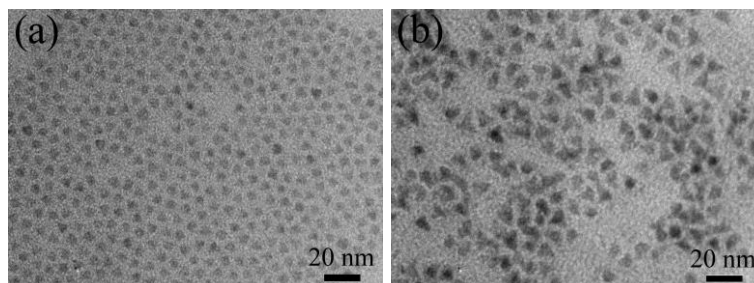
Trên Hình 3.10 là ảnh TEM của NC CdSe/CdS được chế tạo theo qui trình hai bước tại hai nhiệt độ 170 và 240°C với các nồng độ tiền chất  $[Cd]=0,02$  M và  $[S]=0,04$  M. Trái với mong đợi các NC CdSe/CdS có cấu trúc kiểu lõi/vỏ, có dạng lập phương và pyramid. Đồng thời kích thước hạt chế tạo tại 240°C rất lớn hơn so với khi chế tạo tại 170°C.



**Hình 3.10.** Ảnh TEM của các NC CdSe/CdS được chế tạo theo qui trình hai bước tại nhiệt độ: (a) 170°C; và (b) 240°C.

### ***Kết quả thí nghiệm 2***

Hình 3.11 trình bày ảnh TEM của các mẫu NC CdSe/CdS được chế tạo theo qui trình hai bước tại hai nhiệt độ 170 và 240°C khi sử dụng OAm thay cho dung môi ODE. Các nồng độ tiền chất được giữ giống như thí nghiệm 1. Khác với NC CdSe/CdS chế tạo tại 170°C (Hình 3.11(a)), các NC CdSe/CdS chế tạo tại 240°C có phân bố hình dạng khá rộng, bao gồm dạng cầu, pyramid, RD ngắn và tripod với các nhánh ngắn (Hình 3.11(b)).



**Hình 3.11.** Ảnh TEM của các NC CdSe/CdS được chế tạo theo qui trình hai bước trong hệ phản ứng OAm-OA và tại các nhiệt độ khác nhau: (a) 170°C; và (b) 240°C.

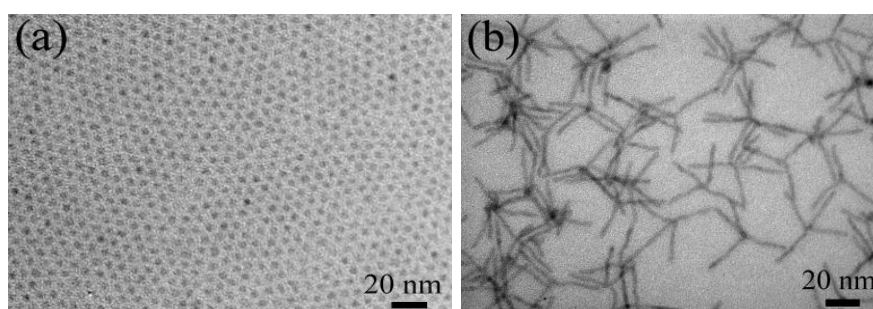
Từ các kết quả của thí nghiệm 1 và 2 có thể kết luận thể hóa học cao của monomer trong dung dịch phản ứng không gây ra sự phát triển dị hướng của các NC, còn OAm không ảnh hưởng mạnh đến sự phát triển dị hướng của chúng. Do đó để tạo ra TP dị chất CdSe/CdS theo qui trình chế tạo hai bước thì phải sử dụng axit phosphonic như đã được công bố trước đây.

### ***Kết quả thí nghiệm 3***

Khác với các thí nghiệm 1 và 2, thí nghiệm 3 được tiến hành theo qui trình chế tạo liên tiếp trong hệ phản ứng ODE-OA-TOP. Thí nghiệm 3 được thiết kế dựa trên ý tưởng chế tạo lõi ZB-CdSe với bốn mầm tinh thể WZ-CdSe để tạo điều kiện thuận lợi cho sự phát triển các nhánh CdS. Phần dưới trình bày kết quả nghiên cứu chế tạo lõi và các nhánh của TP CdSe/CdSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>.

### ***Kết quả nghiên cứu chế tạo lõi***

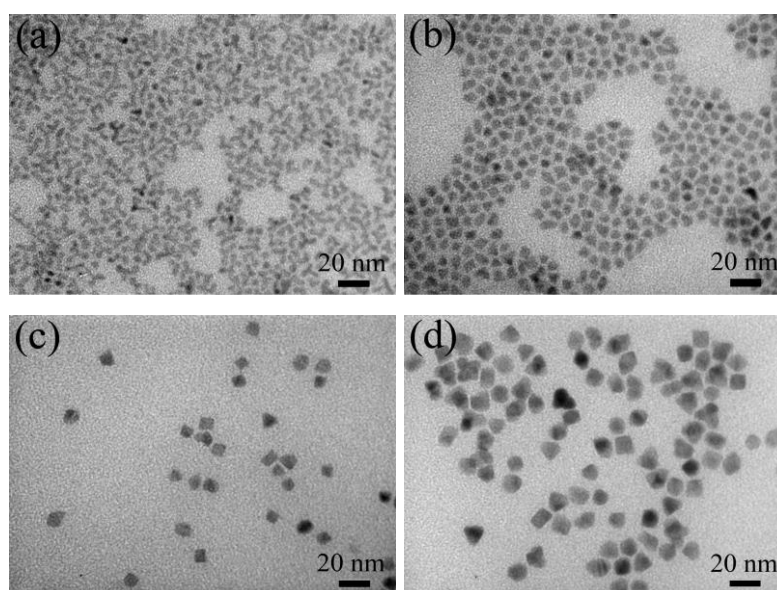
Việc tạo được lõi ZB-CdSe dạng cầu và có các mầm tinh thể cấu trúc WZ trên bốn mặt (111) của lõi có ý nghĩa quyết định đối với thành công của thí nghiệm này. Trên Hình 3.12 so sánh các kết quả chế tạo NC CdSe khi sử dụng các dung dịch tiền chất ODE-Se và TOPSe. Các thông số công nghệ khác được giữ giống nhau. Trong khi các NC CdSe dạng cầu nhận được khi sử dụng dung dịch tiền chất ODE-Se thì việc sử dụng dung dịch tiền chất TOPSe lại tạo ra các NC CdSe dạng TP với các nhánh khá dài.



**Hình 3.12.** Ảnh TEM của các NC CdSe được chế tạo tại 200°C: (a) khi không sử dụng TOP; và (b) sử dụng TOP [1]. Các thông số công nghệ khác được giữ giống nhau.

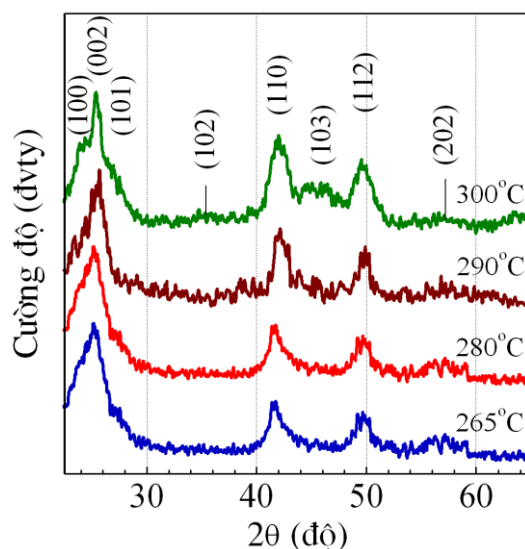
Sự phát triển mạnh các nhánh của TP CdSe trong hệ phản ứng ODE-OA-TOP là không thuận lợi để tạo ra trường cuộn hạt tải trong các nhánh của TP dị chất. Giải pháp công nghệ cho vấn đề này là tăng số lượng mầm tinh thể bằng cách giảm nồng độ OA và tăng nhiệt độ phản ứng. Bằng cách này có thể giảm mạnh nồng độ monomer trong dung dịch phản ứng để hạn chế sự phát triển các nhánh của TP CdSe. Tuy nhiên việc chế tạo lõi CdSe tại nhiệt độ cao dẫn đến một số hệ quả không tốt. Trên thực tế rất khó kiểm soát sự phát triển của NC tại các nhiệt độ phản ứng cao. Một lượng lớn các mầm tinh thể được tạo thành và tốc độ phát triển rất nhanh của chúng tại nhiệt độ cao làm giảm mạnh nồng độ monomer trong dung dịch phản ứng, gây ra phân bố kích thước rộng của các NC lõi và TP. Thêm vào đó hiện tượng kết dính các hạt cũng thường xảy ra tại các nhiệt độ phản ứng cao. Vì vậy cần lựa chọn nhiệt độ, thời gian phản ứng và nồng độ OA thích hợp. Các khảo sát cho mục đích này được thực hiện với các nồng độ tiền chất và nồng độ TOP cố định, cụ thể là  $[Cd]=0,033\text{ M}$ ;  $[Se]=0,017\text{ M}$ ; và  $[TOP]=0,017\text{ M}$ . Còn nhiệt độ, thời gian phản ứng và nồng độ OA được thay đổi trong các khoảng tương ứng là  $250\text{-}300^{\circ}\text{C}$ ; 5 giây-5 phút; 0,05 và 0,33 M.

Hình 3.13 là ảnh TEM của NC CdSe được chế tạo với  $[OA]=0,05\text{ M}$  tại các nhiệt độ khác nhau trong khoảng  $250\text{-}300^{\circ}\text{C}$ . Khi tăng nhiệt độ phản ứng các NC CdSe có xu hướng biến đổi từ dạng nhánh sang dạng cầu. Đồng thời các NC CdSe có phân bố hình dạng và kích thước lớn nhất khi chế tạo tại các nhiệt độ thấp nhất và cao nhất trong khoảng khảo sát. Quan sát chi tiết ảnh TEM trên Hình 3.13(d) còn cho thấy biểu hiện kết dính các hạt tại nhiệt độ cao. Đây là điều không thuận lợi cho việc chế tạo các NC lõi của TP. Sự kết dính các hạt với bốn mầm tinh thể có cấu trúc WZ một cách ngẫu nhiên sẽ làm tăng phân bố kích thước, phân bố hình dạng và làm giảm hiệu suất chế tạo TP dị chất.



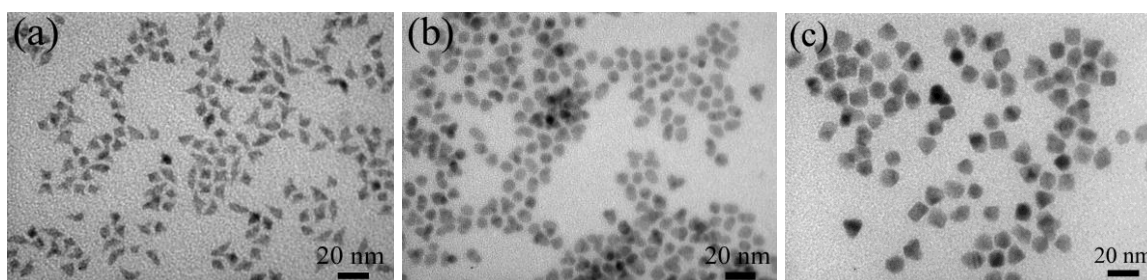
**Hình 3.13.** Ảnh TEM của các NC CdSe được chế tạo với  $[OA]=0,05\text{ M}$  tại các nhiệt độ và thời gian phản ứng: (a)  $250^{\circ}\text{C}$ , 2 phút; (b)  $265^{\circ}\text{C}$ , 2 phút; (c)  $290^{\circ}\text{C}$ , 2 phút; và (d)  $300^{\circ}\text{C}$ , 5 phút.

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  $300^{\circ}\text{C}$ .



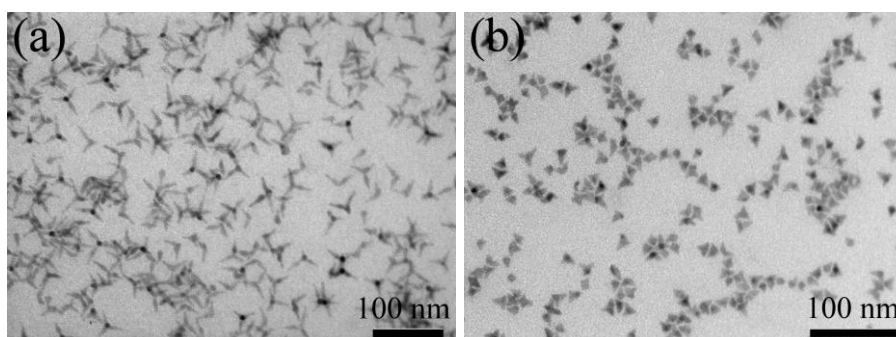
**Hình 3.14.** Giản đồ XRD của các NC CdSe được chế tạo tại các nhiệt độ khác nhau. Nhiệt độ phản ứng được ghi tương ứng trên mỗi giản đồ.

Sự thay đổi hình dạng của các NC CdSe chế tạo tại 300°C đã được khảo sát theo thời gian phản ứng từ 5 giây đến 5 phút. Tương tự như Hình 3.13, các ảnh TEM trên Hình 3.15 cũng cho thấy xu hướng biến đổi hình dạng của NC CdSe từ dạng nhánh sang dạng cầu theo thời gian phản ứng. Đáng chú ý là đã quan sát thấy hiện tượng kết dính các hạt tại 30 giây của phản ứng (Hình 3.15(b)).



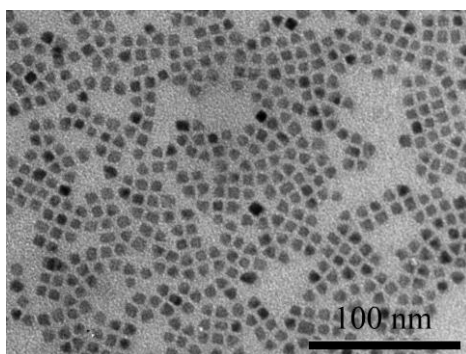
**Hình 3.15.** Ảnh TEM của các NC CdSe được chế tạo tại 300 °C, [OA]=0,05 M với các thời gian phản ứng: (a) 5 giây; (b) 30 giây; và (c) 5 phút.

Nồng độ OA trong hệ phản ứng ODE-OA-TOP ảnh hưởng mạnh đến hình dạng của NC CdSe. Như đã biết số lượng mầm tinh thể bị giảm đi khi tăng nồng độ OA. Hệ quả là lượng monomer còn lại khá lớn trong dung dịch phản ứng sau giai đoạn tạo mầm sẽ thúc đẩy sự phát triển các nhánh của TP CdSe. Kết quả khảo sát ảnh TEM của các NC CdSe được chế tạo tại 250°C với các nồng độ OA khác nhau cho thấy sự giảm mạnh chiều dài các nhánh của TP CdSe khi giảm nồng độ OA từ 0,33 M xuống 0,05 M (Hình 3.16).



**Hình 3.16.** Ảnh TEM của các mẫu NC CdSe được chế tạo tại 250°C với các nồng độ OA và thời gian phản ứng: (a) 0,33 M, 5 phút; và (b) 0,05 M, 5 phút.

Hình dạng không cầu, sự phân tán mạnh kích thước và hình dạng của lõi CdSe cũng như sự kết dính các hạt là không thuận lợi để chế tạo TP dị chất. Dựa trên các kết quả khảo sát về nhiệt độ, thời gian phản ứng và nồng độ OA trình bày ở trên các thông số công nghệ và cách chế tạo lõi CdSe cho TP dị chất theo qui trình liên tiếp được thiết lập như sau: Nồng độ các tiền chất  $[Cd]=0,033\text{ M}$ ;  $[Se]=0,017\text{ M}$ ; nồng độ các ligand  $[OA]=0,05\text{ M}$ ;  $[TOP]=0,017\text{ M}$ ; nhiệt độ bơm dung dịch tiền chất TOPSe vào dung dịch tiền chất Cd khoảng  $280\text{-}290^{\circ}\text{C}$ . Sau đó giảm nhiệt độ phản ứng để vừa tránh hiện tượng kết dính hạt, vừa đảm bảo phân bố kích thước hẹp của lõi CdSe và giảm nồng độ Se còn lại trong dung dịch phản ứng xuống mức thấp (xem Hình 2.1). Điều kiện công nghệ và cách chế tạo này cho phép nhận được lõi CdSe có hình dạng và kích thước khá đồng đều như có thể thấy trên Hình 3.17.

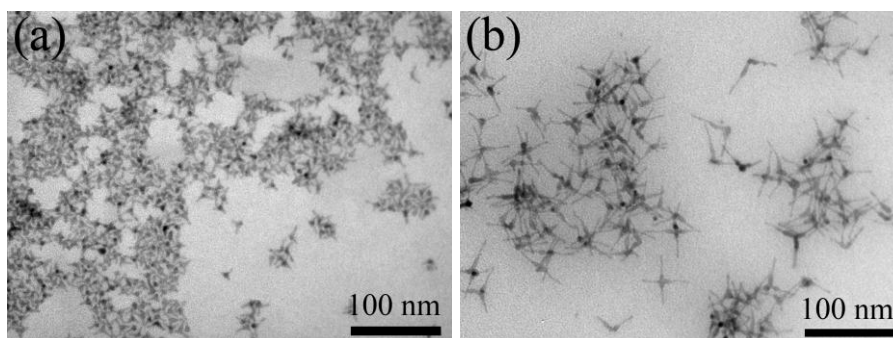


**Hình 3.17.** Ảnh TEM của lõi CdSe được chế tạo tại  $280^{\circ}\text{C}$  với các nồng độ  $[OA]=0,05\text{ M}$ ,  $[TOP]=0,017\text{ M}$  và thời gian phản ứng 2 phút.

#### *Kết quả nghiên cứu chế tạo các nhánh*

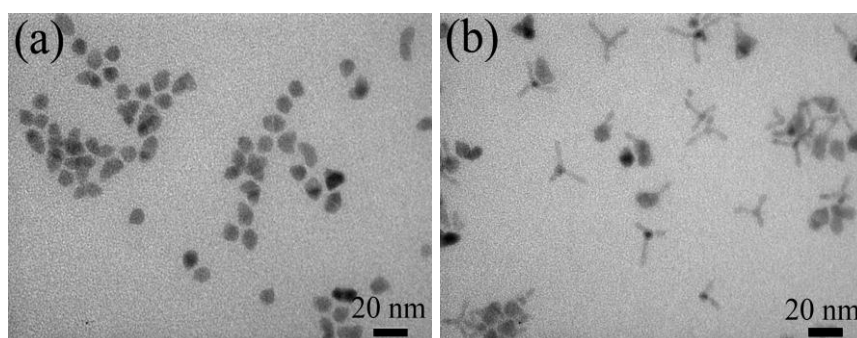
Ngay sau khi giai đoạn chế tạo lõi CdSe kết thúc các nhánh của TP dị chất được tiếp tục tạo ra bằng cách bơm nhanh dung dịch tiền chất S vào dung dịch phản ứng chứa lõi CdSe tại  $200^{\circ}\text{C}$ . Như một ví dụ minh họa trên Hình 3.18 trình bày ảnh TEM của hai mẫu TP dị chất đại diện được chế tạo theo qui trình liên tiếp. Việc sử dụng lõi CdSe cấu trúc ZB với các mầm tinh thể có cấu trúc WZ trên bốn mặt (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  $\text{CdSe/CdSe}_{1-x}\text{S}_x$  đại diện được chế tạo theo qui trình liên tiếp.

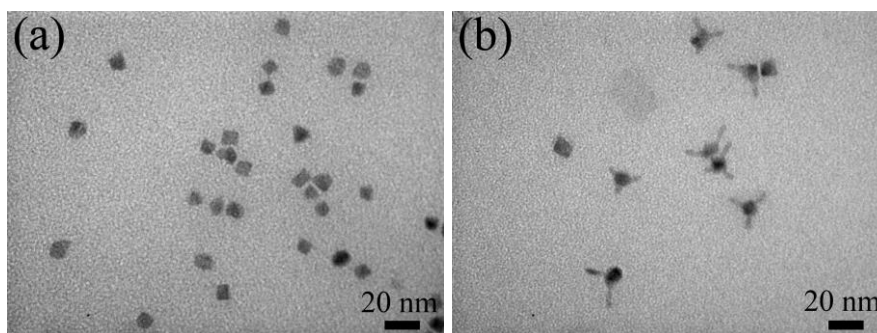
Như đề cập ở trên sự kết dính các hạt trong giai đoạn tạo lõi CdSe là không thuận lợi để chế tạo TP dị chất. Điều này được minh họa trên Hình 3.19. Hệ quả của hiện tượng kết dính các hạt là tạo ra các NC dị chất có hình dạng và kích thước rất khác nhau, cụ thể là các TP có kích thước nhỏ, các hạt to phát triển một nhánh hoặc không phát triển nhánh (Hình 3.19(b)).



**Hình 3.19.** Ảnh TEM của (a) lõi CdSe và (b) NC dị chất.

Hiệu suất chế tạo TP dị chất còn phụ thuộc vào thể tích dung dịch tiền chất S được bơm vào bình phản ứng khi chế tạo các nhánh. Hình 3.20 là ảnh TEM của lõi CdSe và TP dị chất được chế tạo với  $[\text{S}]=0,015 \text{ M}$  và thể tích dung dịch tiền chất S bằng  $\sim 1/10$  thể tích dung dịch phản ứng. Hình 3.20(b)

cho thấy hình dạng của các NC dị chất rất khác nhau, bao gồm dạng cầu, bipod và TP. Đồng thời kích thước của lõi CdSe có xu hướng bị giảm đi so với kích thước trước khi tạo nhánh. Sự tăng thể tích dung dịch phản ứng sau khi bơm dung dịch tiền chất S đã phá vỡ sự cân bằng giữa NC CdSe và môi trường bao quanh, gây ra sự tan ngược bề mặt lõi CdSe vào dung dịch phản ứng. Một số mầm tinh thể cấu trúc WZ có thể bị mất trong quá trình tan bề mặt lõi, dẫn đến các hình dạng khác nhau của NC dị chất được tạo thành. Vì lý do này nên dung dịch tiền chất S với thể tích nhỏ hơn 1/10 thể tích của dung dịch phản ứng đã được sử dụng trong các thực nghiệm chế tạo nhánh của TP dị chất.

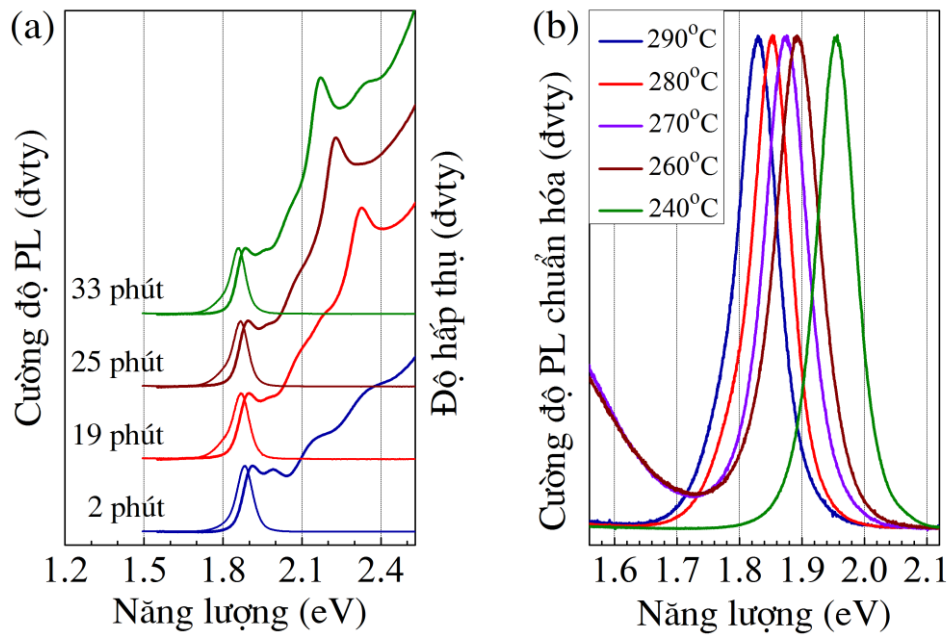


**Hình 3.20.** Ảnh TEM của (a) lõi CdSe và (b) NC dị chất.

Sự hình thành các mầm tinh thể WZ-CdSe trên bề mặt lõi ZB-CdSe và sự tạo thành các nhánh đã được kiểm tra bằng cách lấy một lượng dung dịch phản ứng tại các thời điểm khác nhau trong quá trình chế tạo. Sau đó các NC được làm sạch bề mặt và phân tán trong toluene để khảo sát các đặc trưng hấp thụ và PL của chúng. 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). Các thông số công nghệ khác của hệ mẫu này được trình bày trong Bảng 2.2.

Khi thời gian phản ứng tăng từ 2 lên 33 phút thì đỉnh hấp thụ thứ nhất dịch từ 1,915 về 1,887 eV, còn đỉnh PL dịch từ 1,884 về 1,858 eV. Sự dịch các phổ hấp thụ và PL về phía năng lượng thấp khi tăng thời gian phản ứng

thể hiện năng lượng giam giữ lượng tử bị giảm đi do sự tăng kích thước của NC. Có hai sự thay đổi các đặc trưng quang phổ đáng chú ý. *Thứ nhất* là sự xuất hiện chân phổ huỳnh quang ở phía năng lượng thấp và nó trở nên rõ ràng hơn khi thời gian phản ứng tăng lên. Như sẽ trình bày trong Chương 4 chân phổ huỳnh quang này liên quan với exciton gián tiếp nên sự xuất hiện của nó là bằng chứng về sự tạo thành các mầm tinh thể WZ-CdSe trên bề mặt lõi ZB-CdSe. *Thứ hai* là sự xuất hiện đỉnh hấp thụ mới tại 2,328 eV ở phút thứ 19 của phản ứng. Đây là dấu hiệu tạo thành các nhánh của TP CdSe/CdSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>. Đỉnh hấp thụ tại năng lượng cao này cũng dịch dần về phía năng lượng thấp theo thời gian phản ứng do sự tăng kích thước của các nhánh (có vị trí năng lượng 2,171 eV tại 33 phút).



**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<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> được chế tạo với các nhiệt độ ban đầu khác nhau.

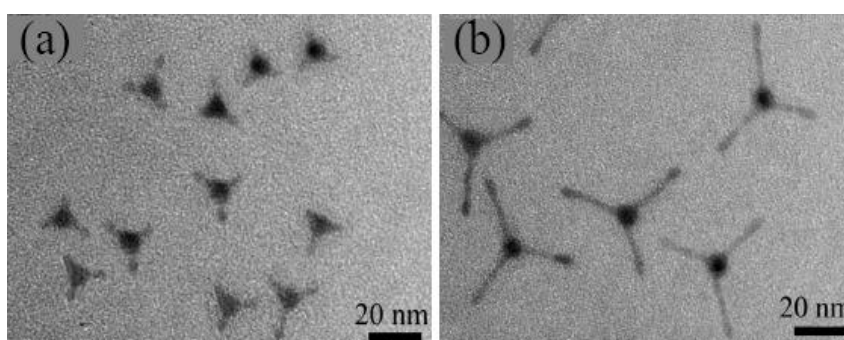
Ngoài việc thay đổi thời gian phản ứng thì các thí nghiệm chế tạo TP dị chất với các nhiệt độ ban đầu khác nhau cũng đã được thực hiện nhằm thay đổi năng lượng phát xạ của chúng (các thông số công nghệ khác được giữ

giống nhau). Phổ PL của các mẫu TP CdSe/CdSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> nhận được từ các thí nghiệm này được trình bày trên Hình 3.21(b). Các đỉnh phát xạ là đối xứng, có FWHM khoảng 70 meV thể hiện phân bố kích thước hẹp của các mẫu nhận được. Năng lượng phát xạ của các mẫu tăng từ 1,83 đến 1,96 eV khi giảm nhiệt độ ban đầu từ 290 xuống 240°C. Các kết quả khảo sát trình bày trên Hình 3.21 cho thấy khả năng thay đổi năng lượng phát xạ của TP dị chất thông qua nhiệt độ và thời gian phản ứng.

### 3.3. Tetrapod-giếng lượng tử

Việc chế tạo TPQW cũng đã được nghiên cứu khi sử dụng qui trình chế tạo liên tiếp lõi và các nhánh. QW được tạo ra trên các nhánh bằng cách bơm bổ sung một lượng tiền chất TOPSe giữa hai lần bơm các 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. Điều kiện chế tạo các TPQW loại 1 và loại 2 được trình bày trong Bảng 2.3.

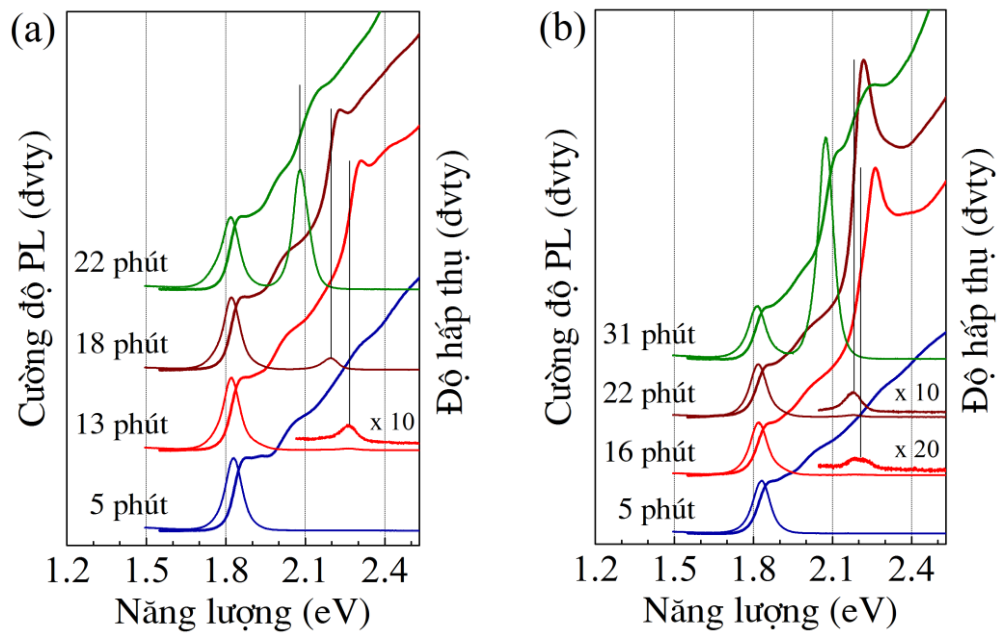
Ảnh TEM của các mẫu TPQW loại 1 và loại 2 trên Hình 3.22 cho thấy các TPQW có hình dạng và kích thước khá đồng đều. Như được chờ đợi các nhánh của TPQW loại 1 ngắn hơn so với các nhánh của TPQW loại 2 và có đường kính giảm dần dọc theo chiều dài nhánh.



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

Các đặc trưng quang phổ của TPQW cũng đã được khảo sát theo thời gian phản ứng để kiểm tra sự tạo thành các phần của cấu trúc nano này trong quá trình chế tạo. 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 vào bình 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 ở thời gian phản ứng 13 phút. 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.



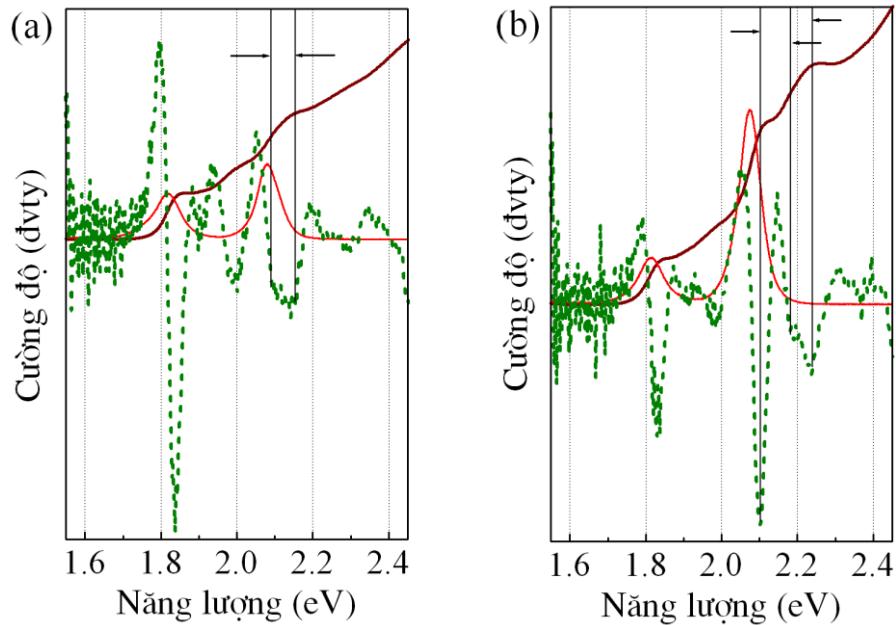
**Hình 3.23.** Sự thay đổi phổ hấp thụ và phổ PL theo thời gian phản ứng của: (a) TPQW loại 1; và (b) TPQW loại 2.

Sự thay đổi các đặc trưng hấp thụ và PL của TPQW loại 2 theo thời gian phản ứng là tương tự như đối với TPQW loại 1. Khi thời gian phản ứng tăng từ 5 đến 31 phút thì các phổ hấp thụ và PL đều bị dịch về phía năng lượng thấp, cụ thể là đỉnh hấp thụ thứ nhất dịch từ 1,877 về 1,849 eV, còn đỉnh huỳnh quang phía năng lượng thấp dịch từ 1,839 về 1,815 eV (Hình

3.23(b)). Một đỉnh hấp thụ mới tại 2,264 eV và một đỉnh huỳnh quang mới tại 2,207 eV xuất hiện tại thời gian phản ứng 16 phút. Sự tiếp tục tăng thời gian phản ứng lên 31 phút gây ra sự dịch đỉnh huỳnh quang mới về giá trị 2,075 eV và sự mở rộng đỉnh hấp thụ mới thành dải hấp thụ tại khoảng 2,2 eV. Khác với dải hấp thụ của mẫu TPQW loại 1 tại 22 phút dải hấp thụ của mẫu TPQW loại 2 tại 31 phút thể hiện cấu trúc các đỉnh rõ ràng hơn.

Dựa vào thời điểm xuất hiện các đỉnh hấp thụ và huỳnh quang trong quá trình phát triển của các TPQW loại 1 và loại 2 các đỉnh hấp thụ và huỳnh quang tại năng lượng thấp được qui cho các chuyển dời hấp thụ và phát xạ xảy ra trong lõi CdSe, còn các đỉnh hấp thụ và huỳnh quang mới tại năng lượng cao có nguồn gốc từ các giếng thế được tạo thành trên các nhánh của TPQW. Cường độ của các đỉnh huỳnh quang này tăng dần theo thời gian phản ứng và trở nên trội hơn so với đỉnh huỳnh quang tại năng lượng thấp. Như được chờ đợi sự tăng rất mạnh cường độ của đỉnh huỳnh quang tại năng lượng cao trên Hình 3.23(b) phản ánh giếng thế của TPQW loại 2 sâu hơn so với giếng thế của TPQW loại 1. Như vậy bằng cách thay đổi phân bố của các nguyên tố hóa học dọc theo các nhánh có thể nhận được phổ PL của TPQW có cấu trúc hai đỉnh.

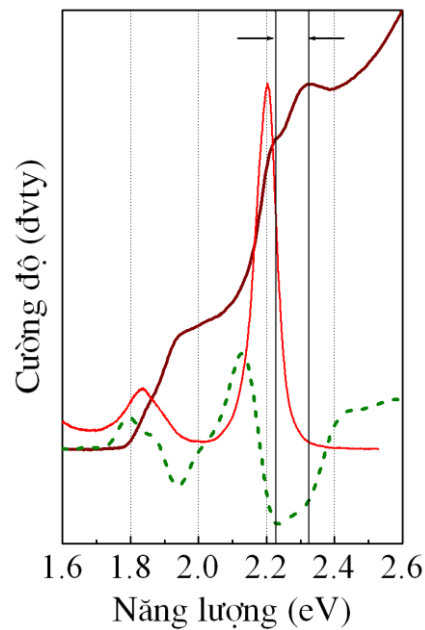
Trong mối liên quan với qui trình chế tạo có thể đoán nhận dải hấp thụ năng lượng cao của mẫu TPQW loại 1 tại 22 phút và của mẫu TPQW loại 2 tại 31 phút được tạo thành là do sự tách các đỉnh hấp thụ có năng lượng gần nhau. Để có bức tranh về giếng thế và đánh giá độ sâu của nó trên Hình 3.24 trình bày phổ huỳnh quang, phổ hấp thụ và đạo hàm bậc hai phổ hấp thụ của các mẫu TPQW loại 1 và loại 2 nhận được tại các thời gian phản ứng 22 và 31 phút. Đáy và thành của các giếng thế được xác định dựa trên vị trí năng lượng của các cực tiểu trên đường đạo hàm bậc hai phổ hấp thụ và được chỉ ra bằng các đường liền nét thẳng đứng.



**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 về phía năng lượng thấp và cao chỉ đáy và các thành giếng thế.

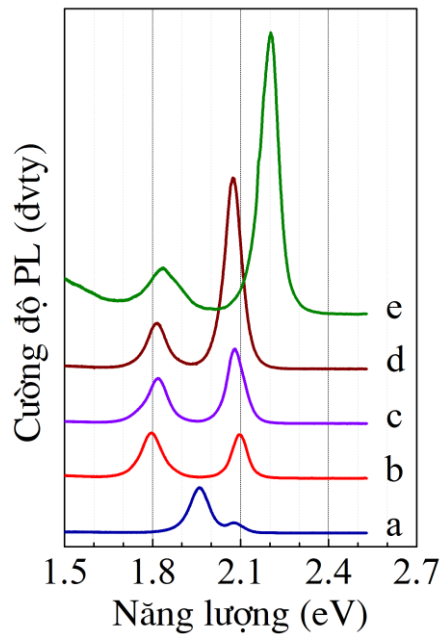
Đối với TPQW loại 1 thì năng lượng của đáy giếng thế bằng  $\sim 2,1$  eV, còn vị trí năng lượng của hai thành giếng xấp xỉ nhau và có giá trị  $\sim 2,15$  eV. Trong trường hợp của TPQW loại 2 thì năng lượng của đáy và hai thành giếng thế có các giá trị tương ứng bằng 2,1; 2,18; và 2,24 eV. Độ sâu của giếng thế được xác định bằng khoảng cách năng lượng từ đáy đến thành thấp nhất của giếng thế và có giá trị  $\sim 50$  meV đối với TPQW loại 1 và  $\sim 80$  meV đối với TPQW loại 2.

Cường độ đỉnh phát xạ tại năng lượng cao của TPQW phụ thuộc vào độ sâu của giếng thế. Như có thể thấy trên Hình 3.24 sự tăng độ sâu của giếng thế từ 50 lên 80 meV đã làm tăng tỉ số cường độ phát xạ tích phân của QW và lõi CdSe lên 3 lần. Trong số các mẫu đã chế tạo thì tỉ số cường độ phát xạ của QW và lõi CdSe lớn nhất ( $\sim 4$  lần) đã nhận được đối với mẫu TPQW có độ sâu giếng thế trên các nhánh bằng  $\sim 100$  meV (Hình 3.25).



**Hình 3.25.** Phổ hấp thụ (đường liền nét màu nâu), đạo hàm bậc hai phổ hấp thụ (đường đứt nét màu xanh) và phổ PL (đường liền nét màu đỏ) của mẫu TPQW có tỉ số cường độ phát xạ của QW và lõi lớn nhất. Vị trí năng lượng của đáy và thành giếng thế được chỉ ra bằng các đường liền nét thẳng đứng. Các mũi tên về phía năng lượng thấp và cao chỉ đáy và các thành giếng thế.

Như một ví dụ minh họa về mối liên quan của tỉ số các cường độ phát xạ QW và lõi CdSe với điều kiện chế tạo, trên Hình 3.26 so sánh phổ PL của các mẫu TPQW khác nhau. Các phổ PL được sắp xếp từ dưới lên theo chiều tăng tỉ số các cường độ phát xạ của QW và lõi CdSe. Nồng độ Se bổ sung và nhiệt độ chế tạo các mẫu này được trình bày trong Bảng 3.2. Kết quả so sánh trên Hình 3.26 và Bảng 3.2 cho thấy xu hướng tăng tỉ số các cường độ phát xạ của QW và lõi CdSe khi tăng nồng độ Se bổ sung trong quá trình chế tạo các nhánh của TPQW. Trên thực tế màu phát xạ của TPQW (vị trí năng lượng của các đỉnh phát xạ QW và lõi CdSe và tỉ số các cường độ tích phân của chúng) có thể được điều khiển bằng cách kết hợp thay đổi các thông số công nghệ như nồng độ các tiền chất, nhiệt độ phản ứng và thời điểm bơm các dung dịch tiền chất.



**Hình 3.26.** Phổ PL của một số mẫu TPQW có tỉ số các cường độ phát xạ của QW và lõi CdSe khác nhau. Cường độ phát xạ từ lõi CdSe của các mẫu đã được chuẩn hóa.

**Bảng 3.2.** Điều kiện chế tạo các mẫu TPQW có tỉ số các cường độ phát xạ tích phân của QW và lõi CdSe khác nhau

| Mẫu | Nồng độ Se bổ sung (mol/lít) | Nhiệt độ (°C) |
|-----|------------------------------|---------------|
| a   | 0,002                        | 240-160-240   |
| b   | 0,003                        | 290-190-240   |
| c   | 0,004                        | 290-150-240   |
| d   | 0,006                        | 280-180-240   |
| e   | 0,008                        | 290-185-230   |

### Kết luận chương 3

Chương 3 trình bày các kết quả nghiên cứu chế tạo NC lõi, TP đồng chất, TP dị chất và TPQW trên cơ sở các hợp chất bán dẫn CdSe và CdS.

1. Lõi ZB-CdSe được tạo ra trong hệ phản ứng ODE-OA, còn lõi WZ-CdSe với bốn mầm tinh thể WZ-CdSe nhận được trong hệ phản ứng ODE-OA-TOP tại nhiệt độ cao và nồng độ OA thấp. Ligand OA có vai trò ổn định pha cấu trúc ZB, trong khi đó TOP có tác dụng ổn định pha WZ.
2. TP CdSe được chế tạo với các nhiệt độ và nồng độ tiền chất ban đầu khác nhau nhằm khảo sát sự thay đổi kích thước của TP trong quá trình phản ứng. Sự giảm nồng độ monomer theo thời gian gây ra sự thay đổi khác nhau của kích thước TP CdSe. Trong giai đoạn 1D chiều dài các nhánh phát triển mạnh và sự tăng các đường kính của lõi và nhánh xấp xỉ nhau. Trong giai đoạn 2D thì chiều dài các nhánh giảm và sự tăng đường kính lõi xảy ra nhanh hơn so với sự tăng đường kính của các nhánh.
3. Việc chế tạo TP dị chất đã được thử nghiệm với ba giải pháp công nghệ theo hai qui trình. Sự tạo mầm và phát triển các nhánh CdS không xảy ra trong điều kiện nồng độ tiền chất cao. Các TP CdSe/CdS nhánh ngắn được tạo thành với hiệu suất rất thấp khi kết hợp sử dụng nồng độ tiền chất cao và OAm làm môi trường phản ứng. TP CdSe/CdSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> với giá trị x tăng dần theo chiều dài nhánh đã được tạo ra với hiệu suất cao trong hệ phản ứng ODE-OA-TOP theo qui trình chế tạo liên tiếp.
4. Tương tự như TP CdSe/CdSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>, TPQW với giếng thế trên các nhánh được tạo ra với hiệu suất cao trong hệ phản ứng ODE-OA-TOP theo qui trình chế tạo liên tiếp. Độ sâu giếng thế và độ dốc của trường cuộn hạt tải trong các nhánh phụ thuộc vào nhiệt độ phản ứng, nồng độ tiền chất Se bổ sung và thời điểm bơm các dung dịch tiền chất. Bằng cách kết hợp các thông số công nghệ này có thể chủ động thay đổi màu phát xạ của TPQW.

## CHƯƠNG 4

### KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT QUANG CỦA TETRAPOD CdSe, CdSe/CdSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> VÀ TETRAPOD-GIỀNG LƯỖNG TỬ LỖI (ZB-CdSe)/NHÁNH (WZ-CdSe/CdSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>/CdSe<sub>1-y</sub>S<sub>y</sub>/CdSe<sub>1-z</sub>S<sub>z</sub>)

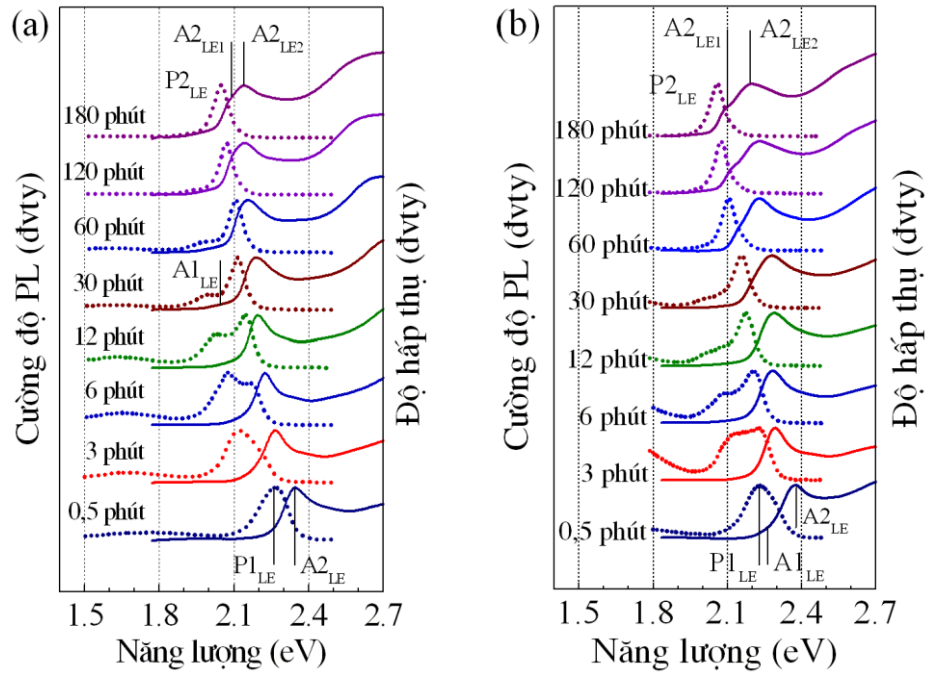
Chương 4 trình bày các tính chất quang phổ của TP, TPQW và sự phụ thuộc các đặc trưng phát xạ của chúng vào công suất kích thích quang và nhiệt độ. Bản chất các chuyển dời quang trong TP, sự phụ thuộc cường độ của hai đỉnh huỳnh quang vào kích thước và công suất kích thích quang, sự tái chuẩn hóa vùng cấm, sự truyền hạt tải trong TPQW, ứng suất trong cấu trúc nano dị chất, hiện tượng chống dập tắt huỳnh quang do nhiệt độ và hiện tượng dập tắt huỳnh quang tại các nhiệt độ thấp đã được phân tích và thảo luận.

#### 4.1. Tetrapod CdSe

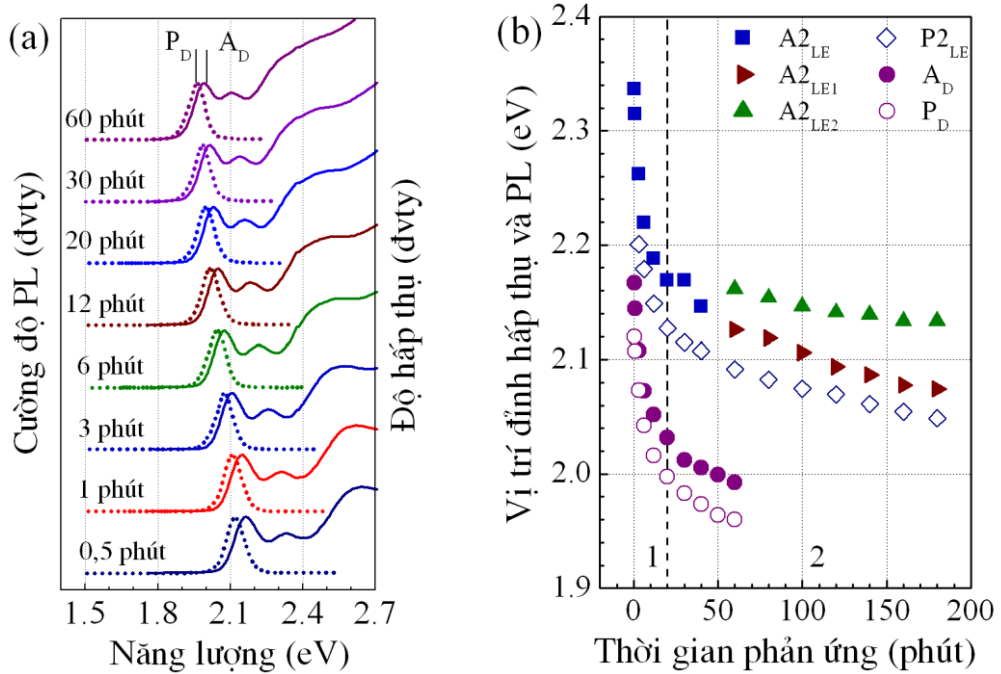
Bốn hệ mẫu được ký hiệu từ T1 đến T4 có kích thước lõi và các nhánh khác nhau đã được sử dụng để nghiên cứu tính chất quang của TP CdSe. Điều kiện chế tạo các hệ mẫu này được trình bày trong Bảng 2.1. Mỗi hệ mẫu bao gồm các mẫu được chế tạo trong cùng điều kiện công nghệ nhưng có thời gian phản ứng khác nhau. Ảnh TEM của một số mẫu thuộc hệ mẫu T1 và T2 được trình bày trên các Hình 3.2 và 3.3. Để thấy ảnh hưởng của hình dạng đến các đặc trưng quang phổ của NC, hệ mẫu gồm các mẫu NC CdSe dạng cầu (ký hiệu D) được chế tạo trong hệ phản ứng ODE-OA tại 280°C với các thời gian phản ứng khác nhau sẽ được sử dụng để so sánh.

##### 4.1.1. Đặc trưng hấp thụ và quang huỳnh quang

Trên Hình 4.1 và 4.2(a) trình bày sự thay đổi phổ hấp thụ và phổ PL của các hệ mẫu T1, T2 và D theo thời gian phản ứng. Tất cả các đỉnh hấp thụ exciton thứ nhất và đỉnh phát xạ của các hệ mẫu đều bị dịch về phía năng lượng thấp khi tăng thời gian phản ứng, thể hiện năng lượng giam giữ các hạt tải bị giảm đi.



**Hình 4.1.** Sự thay đổi phổ hấp thụ (đường liền nét) và phổ PL (đường đứt nét) theo thời gian phản ứng của các hệ mẫu: (a) T1; và (b) T2.



**Hình 4.2.** (a) Sự thay đổi phổ hấp thụ (đường liền nét), phổ PL (đường đứt nét) của hệ mẫu D; và (b) sự thay đổi năng lượng hấp thụ, năng lượng phát xạ của các hệ mẫu T1 và D theo thời gian phản ứng.

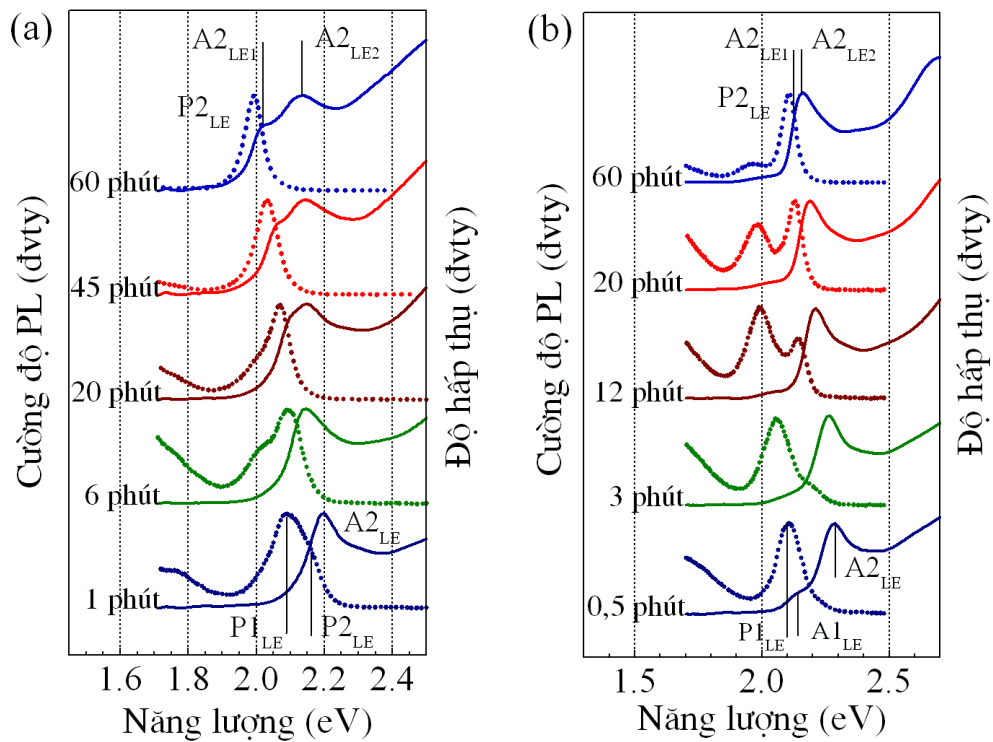
So với hệ mẫu D thì sự thay đổi các phổ hấp thụ và PL của các hệ mẫu T1 và T2 có một vài điểm khác biệt là:

- Sự xuất hiện đuôi hấp thụ  $A1_{LE}$  về phía năng lượng thấp và sự tách đỉnh hấp thụ exciton thứ nhất  $A2_{LE}$  thành hai đỉnh  $A2_{LE1}$  và  $A2_{LE2}$  (tương ứng với năng lượng thấp và năng lượng cao hơn). Khoảng cách năng lượng giữa hai đỉnh hấp thụ  $A2_{LE1}$  và  $A2_{LE2}$  tăng lên khi tăng thời gian phản ứng.
- Đỉnh phát xạ mới  $P2_{LE}$  xuất hiện ở phía năng lượng cao. Cường độ của đỉnh phát xạ  $P1_{LE}$  tại năng lượng thấp giảm dần và biến mất tại thời gian phản ứng dài, trong khi đó thì cường độ của đỉnh phát xạ  $P2_{LE}$  lại tăng dần theo thời gian phản ứng và chiếm ưu thế trên phổ.

Trên Hình 4.2(b) so sánh sự thay đổi các vị trí năng lượng đỉnh hấp thụ thứ nhất, đỉnh phát xạ của các hệ mẫu T1 và D theo thời gian phản ứng. Tương tự như sự phát triển của NC dạng cầu năng lượng hấp thụ và năng lượng phát xạ của TP giảm rất nhanh khi thời gian phản ứng tăng từ 0,5 đến 20 phút (miền 1) và sau đó giảm chậm tại các thời gian phản ứng lớn hơn (miền 2). Đáng chú ý là sự tách hai đỉnh hấp thụ  $A2_{LE1}$ ,  $A2_{LE2}$  và sự dịch mạnh đỉnh  $A2_{LE1}$  về phía năng lượng thấp xảy ra trong miền 2. Đáng điều các đường cong trên Hình 4.2(b) có liên quan trực tiếp đến sự giảm nồng độ monomer trong quá trình phát triển của TP CdSe (miền 2 là miền mà sự phát triển của TP CdSe xảy ra trong điều kiện nồng độ monomer thấp). Dựa vào sự thay đổi kích thước lõi và các nhánh trong giai đoạn phát triển 2D (xem Hình 3.3) có thể kết luận sự thay đổi các đặc trưng phổ của TP CdSe trong miền 2 là hệ quả của sự tăng đường kính lõi nhanh hơn so với đường kính các nhánh.

Khi so sánh các Hình 4.1(a) và 4.1(b) có thể thấy sự tách đỉnh hấp thụ  $A2_{LE}$  của hệ mẫu T2 (được chế tạo với các nồng độ tiền chất nhỏ hơn) xảy ra sớm hơn, đồng thời khoảng cách năng lượng giữa các đỉnh  $A2_{LE1}$  và  $A2_{LE2}$

cũng tăng nhanh hơn so với hệ mẫu T1. Rõ ràng là thời điểm và mức độ thay đổi các đặc trưng quang phổ của TP CdSe phụ thuộc vào nồng độ tiền chất được sử dụng. Cách tiếp cận khác để chuyển nhanh giai đoạn phát triển 1D của TP CdSe sang giai đoạn 2D là tăng nhiệt độ để giảm mạnh nồng độ monomer theo thời gian phản ứng. Như được chờ đợi sự tách mạnh các đỉnh hấp thụ  $A2_{LE1}$  và  $A2_{LE2}$  cũng xảy ra đối với hệ mẫu T3 được chế tạo với cùng nồng độ các tiền chất như đối với hệ mẫu T1 nhưng tại nhiệt độ cao hơn 220°C (Hình 4.3(a)).



**Hình 4.3.** Sự thay đổi phổ hấp thụ (đường liền nét) và phổ PL (đường đứt nét) của: (a) hệ mẫu T3; và (b) hệ mẫu T4 theo thời gian phản ứng.

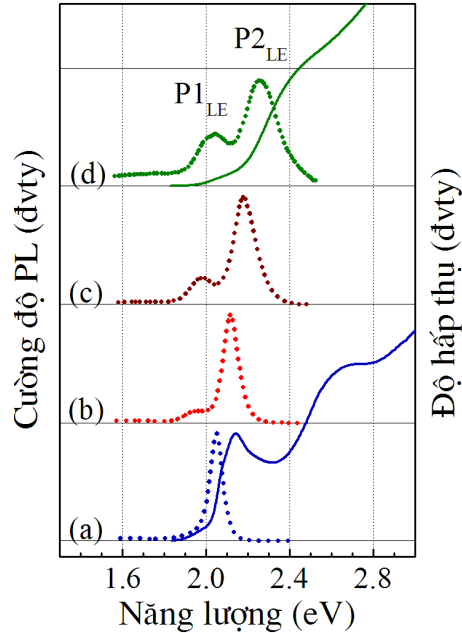
So với các hệ mẫu T1 và T2 thì sự tăng nhiệt độ phản ứng lên 220°C khi chế tạo hệ mẫu T3 cho phép nhận thấy rõ hơn sự xuất hiện đỉnh  $P2_{LE}$  nhưng lại gây ra sự phủ nhau mạnh các đỉnh phát xạ và sự dập tắt nhanh đỉnh  $P1_{LE}$  (Hình 4.3(a)). Khả năng thay đổi các đặc trưng quang phổ của TP CdSe cũng đã được thử nghiệm với giải pháp tăng nhiệt độ tạo mầm tinh thể và phát

triển TP ở nhiệt độ thấp hơn. Các phổ hấp thụ và PL của hệ mẫu T4 (được chế tạo với cùng nồng độ các tiền chất như đối với hệ mẫu T1 nhưng tại nhiệt độ tạo mầm/nhiệt độ phát triển  $260^{\circ}\text{C}/220^{\circ}\text{C}$ ) đã cho thấy rõ ràng hơn sự xuất hiện đỉnh phát xạ  $P2_{LE}$  tại năng lượng cao, chân phổ hấp thụ  $A1_{LE}$ , sự thay đổi các vị trí năng lượng và cường độ tương đối của chúng theo thời gian chế tạo (Hình 4.3(b)).

Có nhận xét là sự tách mạnh đỉnh hấp thụ  $A2_{LE}$  thường kèm theo sự giảm nhanh đỉnh phát xạ  $P1_{LE}$  (xem Hình 4.1(b) và Hình 4.3(a)). Tương tự, kèm theo sự tách yếu đỉnh hấp thụ  $A2_{LE}$  là sự giảm chậm cường độ của đỉnh phát xạ  $P1_{LE}$  (xem Hình 4.1(a) và Hình 4.3(b)). Điều đó phản ánh mức độ tách các đỉnh hấp thụ  $A2_{LE1}$ ,  $A2_{LE2}$  và mức độ thay đổi cường độ của các đỉnh phát xạ  $P1_{LE}$ ,  $P2_{LE}$  phụ thuộc vào nồng độ monomer còn lại trong giai đoạn phát triển 2D của TP. Ngoài ra sự thay đổi các đặc trưng quang phổ trên Hình 4.1 và Hình 4.3 còn cho thấy khả năng điều khiển tính chất quang của TP CdSe thông qua nồng độ tiền chất, nhiệt độ và thời gian phản ứng.

Kết quả khảo sát đặc trưng quang phổ của các hệ mẫu T1-T4 cho thấy cường độ đỉnh phát xạ  $P1_{LE}$  giảm đi, còn cường độ đỉnh  $P2_{LE}$  tăng lên theo sự tăng đường kính lõi và các nhánh của TP CdSe. Nếu sự thay đổi này thực sự gây nên bởi hiệu ứng kích thước thì sự thay đổi cường độ của các đỉnh  $P1_{LE}$  và  $P2_{LE}$  phải xảy ra theo xu hướng ngược lại khi giảm kích thước của TP. Thí nghiệm khảo sát đã được tiến hành đối với mẫu TP CdSe 180 phút của hệ mẫu T1 được phân tán trong toluene và đựng trong cuvette kín. Dung dịch mẫu được chiếu sáng bằng đèn huỳnh quang T8 nhằm giảm kích thước TP CdSe do sự oxy hóa quang [22, 79, 113]. Hình 4.4 trình bày kết quả khảo sát các phổ hấp thụ và PL của mẫu ngay khi chế tạo và sau 1, 2 và 3 năm. Sự dịch đỉnh hấp thụ và đỉnh phát xạ của TP về phía năng lượng cao thể hiện năng lượng giam giữ các hạt tải tăng lên do sự giảm kích thước lõi và các nhánh

của TP. Như được chờ đợi sự giảm dần kích thước của TP theo thời gian phơi sáng làm tăng dần cường độ của đỉnh  $P1_{LE}$  so với đỉnh  $P2_{LE}$ .



**Hình 4.4.** Sự thay đổi phổ hấp thụ (đường liền nét) và phổ PL (đường đứt nét) của mẫu TP CdSe 180 phút theo thời gian: (a) sau khi chế tạo, và đo lại sau (b) 1 năm, (c) 2 năm, (d) 3 năm phơi sáng dưới bức xạ đèn huỳnh quang T8.

Các Hình 4.1 và 4.3 cho thấy sự thay đổi liên tục các đặc trưng hấp thụ và PL của TP CdSe theo thời gian phản ứng: từ một đỉnh hấp thụ và một đỉnh phát xạ đến một đỉnh hấp thụ và hai đỉnh phát xạ, sau đó là hai đỉnh hấp thụ và hai đỉnh phát xạ, cuối cùng là hai đỉnh hấp thụ và một đỉnh phát xạ. Do đó có thể kết luận các đặc trưng quang phổ khác nhau của TP đồng chất được công bố trước đây [2, 78, 92, 116] thực chất chỉ là các biểu hiện khác nhau trong tính chất quang của TP có kích thước khác nhau.

#### 4.1.2. Bản chất các chuyển dời quang

TP bao gồm lõi có cấu trúc ZB và bốn nhánh có cấu trúc WZ phát triển từ bốn mặt tinh thể (111) của lõi. Sự kết hợp các pha cấu trúc ZB và WZ trong TP CdSe tạo ra cấu trúc vùng năng lượng tương tự như cấu trúc nano dị chất loại II hoặc giả loại II (phụ thuộc vào các kích thước của lõi và các nhánh).

Khi các điện tử và lỗ trống phân bố trong một vùng không gian nào đó của cấu trúc nano thì các hàm sóng của chúng không bị giới hạn hoàn toàn trong vùng không gian đó mà thường mở rộng sang miền xung quanh. Mức độ mở rộng các hàm sóng điện tử và lỗ trống vào miền xung quanh sẽ phụ thuộc vào độ cao của hàng rào thế đối với chúng tại bề mặt tiếp giáp giữa hai miền không gian này [26, 41]. Trong trường hợp TP CdSe thì hàng rào thế được tạo thành tại bề mặt tiếp giáp lõi/nhánh do chúng có cấu trúc tinh thể khác nhau. Mặt khác cấu trúc điện tử của các NC dạng không cầu như TP có thể bị ảnh hưởng đáng kể bởi nhiễu loạn lớn từ trường tinh thể [115]. Các ảnh hưởng này làm một số khái niệm được sử dụng đối với QD trở nên không còn chính xác đối với NC dạng không cầu và cấu trúc nano dị chất. Trên thực tế thì phân bố của các hạt tải trong một vùng không gian nào đó của NC dạng không cầu và cấu trúc nano dị chất chỉ có nghĩa là phần lớn (mà không phải tất cả) các hạt tải tập trung trong miền không gian đó [26]. Đối với TP đồng chất thì phần lớn các điện tử tập trung trong lõi, trong khi đó phần lớn các lỗ trống sẽ tập trung trong các nhánh. Do sự mở rộng các hàm sóng điện tử và lỗ trống vào miền không gian lân cận nên các thuật ngữ “*kích thước*” và “*độ dịch Stokes*” cần được hiểu như “*kích thước exciton hiệu dụng*” và “*độ dịch giả Stokes*” [26, 109]. Bản chất các chuyển dời quang trong TP CdSe sẽ được phân tích dựa trên cách hiểu này.

Như thấy rõ trên các Hình 4.1(a) và 4.3(b) sự xuất hiện chân phổ hấp thụ  $A_{1LE}$  là bằng chứng về cấu trúc vùng năng lượng loại II của TP CdSe [20, 26, 41, 47, 91], trong đó mức năng lượng thấp nhất của điện tử thuộc về lõi, mức năng lượng cao nhất của lỗ trống thuộc về các nhánh, còn các mức năng lượng kích thích thứ nhất của điện tử và lỗ trống sẽ tương ứng thuộc về các nhánh và lõi [55, 77, 116]. Các phân tích trong Mục 4.1.1 còn cho thấy sự thay đổi mạnh các đặc trưng quang phổ của TP là do sự thay đổi khác nhau

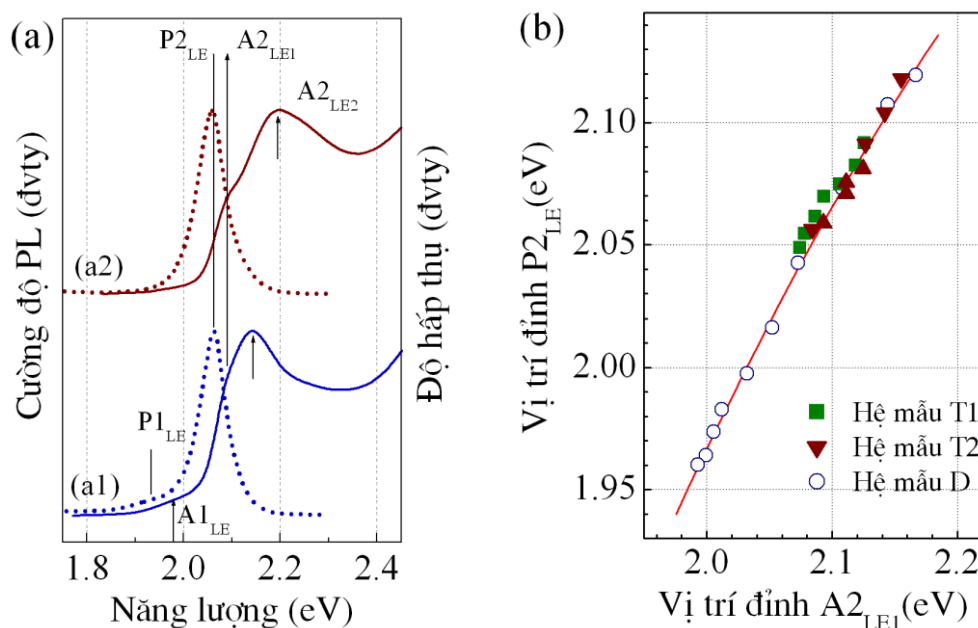
đường kính của lõi và các nhánh trong giai đoạn phát triển 2D. Sự tách hai đỉnh hấp thụ  $A_{2LE1}$ ,  $A_{2LE2}$  và sự dịch mạnh đỉnh  $A_{2LE1}$  về phía năng lượng thấp trong miền 2 (Hình 4.2(b)) chứng tỏ đỉnh  $A_{2LE1}$  có nguồn gốc từ chuyển dời hấp thụ trong lõi, còn đỉnh  $A_{2LE2}$  sinh ra do chuyển dời hấp thụ trong nhánh.

Dựa vào vị trí năng lượng của đỉnh phát xạ  $P_{1LE}$  và chân phổ hấp thụ  $A_{1LE}$  trên các Hình 4.1 và 4.3 có thể qui định  $P_{1LE}$  cho chuyển dời phát xạ qua bề mặt tiếp giáp lõi/nhánh của TP CdSe. Trong khi đó nguồn gốc của đỉnh phát xạ  $P_{2LE}$  là do tái hợp phát xạ của các hạt tải tập trung trong lõi hay trong các nhánh của TP CdSe còn chưa rõ ràng. Như trình bày trong Chương 1, kết quả nghiên cứu lý thuyết cho thấy chuyển dời nội vùng của điện tử từ trạng thái kích thích thứ nhất (trong nhánh) về trạng thái cơ bản (trong lõi) bị cấm do đối xứng khác nhau của các trạng thái này. Vì vậy đỉnh  $P_{2LE}$  được qui cho tái hợp phát xạ của các hạt tải phân bố trong các nhánh [116]. Tuy nhiên các nghiên cứu thực nghiệm lại cho thấy đỉnh  $P_{2LE}$  sinh ra từ các exciton có năng lượng thấp nhất tập trung trong lõi của TP [2, 71]. Đáng chú ý là ảnh HRTEM của TP ZnS đã cho thấy sự xen kẽ nhau của các lớp mỏng có sắp xếp nguyên tử theo cấu trúc ZB và WZ tại miền tiếp giáp lõi/nhánh [62]. Sự sắp xếp xen kẽ các pha cấu trúc này làm phá vỡ tính đối xứng của trường tinh thể TP, và do đó chuyển dời điện tử từ trạng thái kích thích thứ nhất trong các nhánh về trạng thái cơ bản trong lõi trở nên được phép.

Để nhận biết bản chất của chuyển dời phát xạ  $P_{2LE}$  trong TP CdSe, độ dịch Stokes của TP CdSe được so sánh với độ dịch Stokes của QD ZB-CdSe. Về mặt hình học có thể coi TP gồm một QD và bốn RD. Như đã biết sự phụ thuộc độ dịch Stokes của QD và RD vào kích thước là khác nhau: độ dịch Stokes của QD giảm khi tăng kích thước [60, 61, 100], trong khi đó độ dịch Stokes của RD lại tăng lên khi tăng tỷ số chiều dài/đường kính [17, 39, 94]. Do đó nếu đỉnh phát xạ  $P_{2LE}$  có nguồn gốc từ tái hợp phát xạ của các hạt tải

tập trung trong lõi thì sự thay đổi độ dịch Stokes theo kích thước lõi của TP sẽ giống với độ dịch Stokes của QD. Ngược lại nếu đỉnh phát xạ này liên quan với exciton trong các nhánh thì sự phụ thuộc độ dịch Stokes vào kích thước nhánh của TP phải giống với độ dịch Stokes của RD.

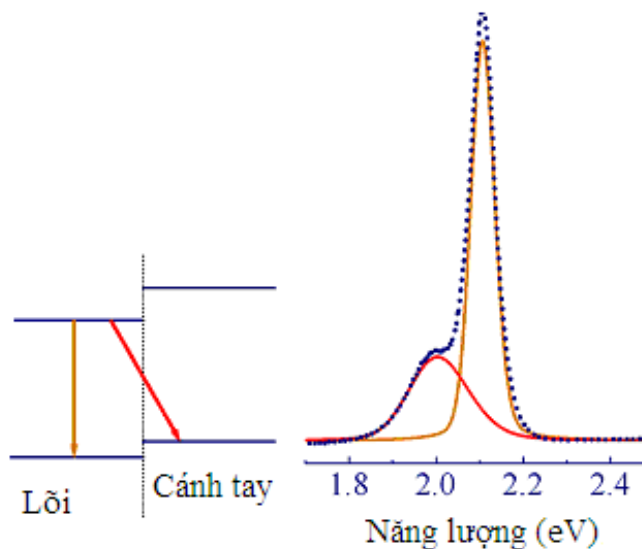
Các phổ hấp thụ và PL của hai mẫu TP chế tạo tại 140 phút (hệ mẫu T1) và 180 phút (hệ mẫu T2) được so sánh trên Hình 4.5(a). Chúng có vị trí năng lượng của các đỉnh phát xạ  $P2_{LE}$  giống nhau và khoảng cách năng lượng  $P2_{LE} - A2_{LE1}$  xấp xỉ nhau, nhưng khoảng cách năng lượng  $P2_{LE} - A2_{LE2}$  là khác nhau. Đây là bằng chứng về đỉnh phát xạ  $P2_{LE}$  được sinh ra do tái hợp phát xạ của các hạt tải tập trung chủ yếu trong lõi mà không phải trong các nhánh của TP.



**Hình 4.5.** (a) Phổ hấp thụ (đường liền nét) và phổ PL (đường đứt nét) của hai mẫu TP CdSe thuộc hệ T1 (a1) và hệ T2 (a2). Các đỉnh hấp thụ và PL được chỉ ra bằng các mũi tên và đường thẳng đứng; (b) Mối liên quan giữa năng lượng phát xạ  $P2_{LE}$  và năng lượng hấp thụ  $A2_{LE1}$  của hai hệ mẫu T1 và T2. Đường liền nét chỉ ra xu hướng thay đổi năng lượng phát xạ theo năng lượng hấp thụ của QD thuộc hệ mẫu D.

Để có thêm cơ sở nhận định bản chất của đỉnh phát xạ  $P2_{LE}$ , độ dịch Stokes của các mẫu TP CdSe thuộc hệ mẫu T1 và T2 có hai đỉnh hấp thụ tách biệt  $A2_{LE1}$  và  $A2_{LE2}$  được so sánh với độ dịch Stokes của các mẫu QD CdSe thuộc hệ mẫu D trên Hình 4.5(b). Thay cho sự phụ thuộc của độ dịch Stokes vào kích thước NC, Hình 4.5(b) trình bày các vị trí năng lượng của đỉnh phát xạ  $P2_{LE}$  theo các vị trí năng lượng của đỉnh hấp thụ  $A2_{LE1}$  tương ứng. Sự trùng nhau tốt giữa các điểm thực nghiệm của TP CdSe và đường cong mô tả sự thay đổi vị trí năng lượng đỉnh phát xạ theo vị trí năng lượng đỉnh hấp thụ thứ nhất của QD CdSe một lần nữa khẳng định bản chất phát xạ loại I của đỉnh  $P2_{LE}$  do tái hợp phát xạ của các hạt tải tập trung chủ yếu trong lõi của TP CdSe.

Hình 4.6 minh họa các chuyển dời quang trong TP CdSe. Đỉnh phát xạ  $P1_{LE}$  (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  $P2_{LE}$  (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.



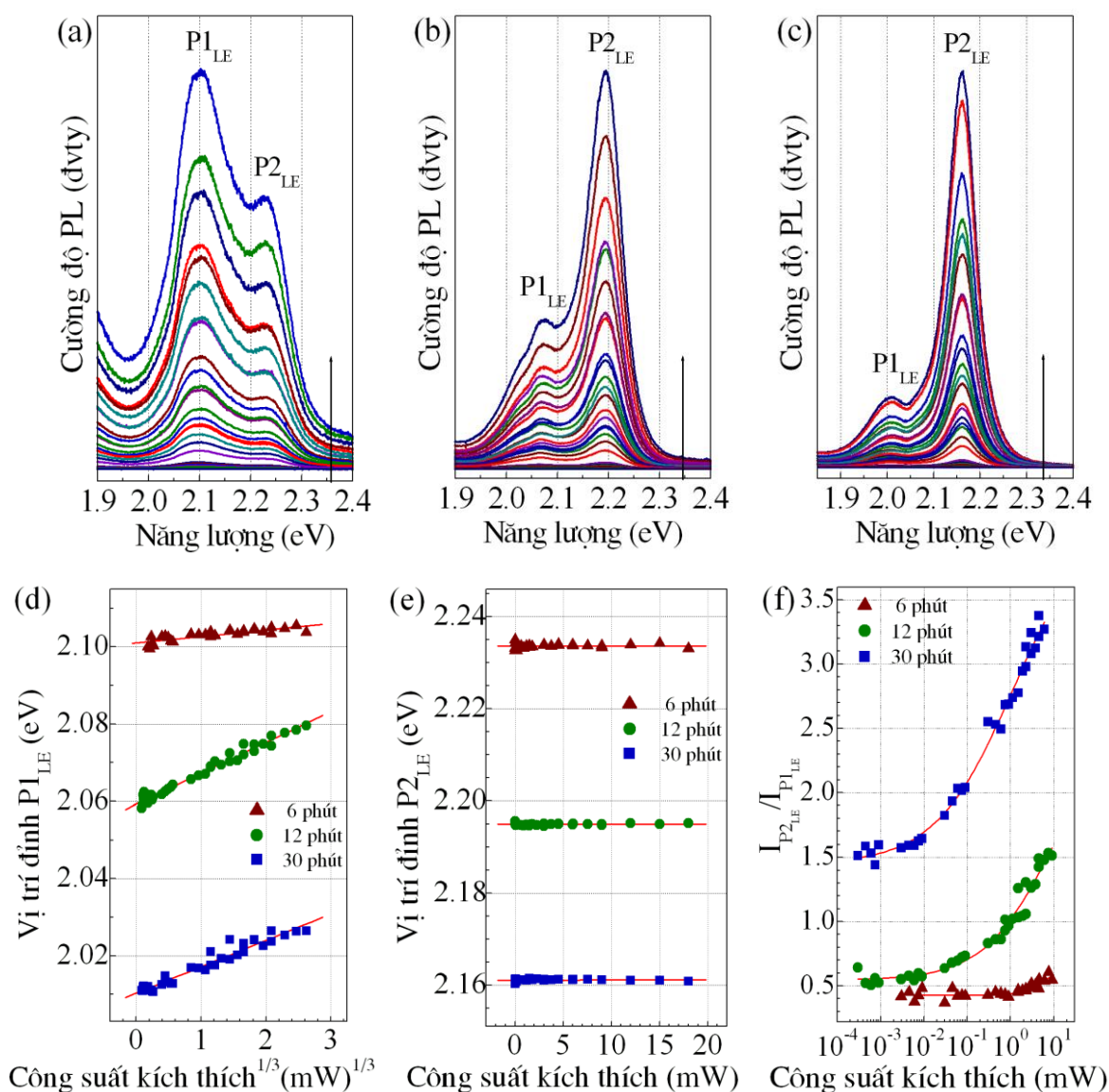
**Hình 4.6.** *Giản đồ vùng năng lượng và phổ PL có cấu trúc hai đỉnh của TP CdSe. Các chuyển dời quang được biểu diễn bằng các mũi tên.*

Vì các hạt tải được tạo ra do kích thích quang không tách hoàn toàn vào các miền không gian khác nhau của TP CdSe nên có thể xảy ra cả sự tái hợp phát xạ của các điện tử và lỗ trống sinh ra trong các nhánh của TP [26]. Tuy nhiên vì cường độ phát xạ từ các nhánh rất yếu nên khó nhận biết đỉnh phát xạ này trên phổ PL của TP CdSe tại nhiệt độ phòng.

Dựa vào bản chất các đỉnh phát xạ  $P1_{LE}$  và  $P2_{LE}$  có thể thấy mối liên quan giữa sự thay đổi các cường độ của chúng và sự thay đổi cấu trúc vùng năng lượng của TP CdSe theo thời gian phản ứng. Như có thể thấy trên các Hình 4.1 và 4.3 cường độ tương đối của đỉnh phát xạ  $P1_{LE}$  bị giảm mạnh khi xảy ra sự tách đỉnh hấp thụ  $A2_{LE}$  thành các đỉnh  $A2_{LE1}$  và  $A2_{LE2}$ . Sự tăng nhanh hơn đường kính lõi so với đường kính các nhánh trong giai đoạn phát triển 2D làm tăng độ cao hàng rào thế đối với điện tử trong lõi và làm giảm độ cao hàng rào thế đối với lỗ trống trong các nhánh, dẫn đến sự tăng số lượng các điện tử và lỗ trống phân bố trong lõi của TP. Hệ quả là cường độ phát xạ của đỉnh  $P2_{LE}$  tăng lên, còn cường độ phát xạ của đỉnh  $P1_{LE}$  giảm đi và thậm chí biến mất đối với các mẫu có thời gian chế tạo dài. Như vậy sự thay đổi phổ PL từ đỉnh  $P1_{LE}$  sang đỉnh  $P2_{LE}$  theo thời gian chế tạo chính là dấu hiệu để nhận biết sự chuyển cấu trúc nano TP CdSe từ loại II sang loại I.

#### 4.1.3. Sự phụ thuộc công suất kích thích quang

Sự phụ thuộc phổ PL của TP CdSe vào công suất kích thích quang được khảo sát đối với hệ mẫu T1. Ba mẫu có các tỉ số cường độ tích phân khác nhau của các đỉnh phát xạ  $P2_{LE}$  và  $P1_{LE}$  ( $I_{P2_{LE}} / I_{P1_{LE}}$ ) (được chế tạo tại 6, 12 và 30 phút) đã được lựa chọn cho mục đích này. Các mẫu được phân tán trong toluene với nồng độ rất thấp. Phổ PL của chúng được đo với các công suất kích thích thay đổi từ  $3.10^{-4}$  đến 18 mW và được trình bày trên các Hình 4.7(a)-4.7(c). Đặc trưng phổ PL của các mẫu như năng lượng và tỉ số các cường độ phát xạ  $I_{P2_{LE}} / I_{P1_{LE}}$  được chỉ ra trên các Hình 4.7(d)-4.7(f).



**Hình 4.7.** Phổ PL phụ thuộc công suất kích thích của ba mẫu TP CdSe thuộc hệ mẫu T1 và được chế tạo với các thời gian phản ứng: (a) 6 phút, (b) 12 phút, (c) 30 phút. Các mũi tên chỉ chiều tăng của công suất kích thích; (d) và (e) tương ứng là vị trí năng lượng của các đỉnh  $P1_{LE}$ ,  $P2_{LE}$ , và (f) là tỉ số các cường độ tích phân  $I_{P2_{LE}}/I_{P1_{LE}}$  của các mẫu. Các đường liền nét thể hiện xu hướng thay đổi các đặc trưng phổ theo công suất kích thích.

Đỉnh phát xạ  $P1_{LE}$  của cả ba mẫu đều dịch về năng lượng cao khi tăng công suất kích thích. Sự phụ thuộc tuyến tính của năng lượng phát xạ  $P1_{LE}$  vào căn bậc 3 của công suất kích thích trên Hình 4.7(d) là hệ quả của hiệu ứng

uốn cong vùng năng lượng tại bề mặt tiếp giáp lõi/nhánh, đồng thời là bằng chứng bổ sung về bản chất phát xạ loại II của đỉnh  $P1_{LE}$  [82, 121]. Trong khi đó năng lượng phát xạ  $P2_{LE}$  của cả ba mẫu đều không thay đổi khi tăng công suất kích thích (Hình 4.7(e)), thể hiện bản chất loại I của đỉnh phát xạ này [82].

Hình 4.7(f) cho thấy phụ thuộc vào mẫu khảo sát mà tỉ số  $I_{P2_{LE}} / I_{P1_{LE}}$  bắt đầu tăng mạnh tại các giá trị công suất kích thích quang khác nhau. Giá trị của công suất kích thích ngưỡng càng nhỏ nếu tỉ số  $I_{P2_{LE}} / I_{P1_{LE}}$  càng lớn, phản ánh sự cạnh tranh giữa kênh tái hợp trực tiếp trong lõi và kênh tái hợp gián tiếp qua bề mặt tiếp giáp lõi/nhánh của TP CdSe. Vì cả hai đỉnh phát xạ  $P1_{LE}$  và  $P2_{LE}$  đều sinh từ các điện tử tập trung trong lõi nên sự cạnh tranh giữa các kênh tái hợp này chủ yếu phụ thuộc vào phân bố lỗ trống giữa lõi và các nhánh. Mặt khác chuyển dời phát xạ gián tiếp qua bề mặt tiếp giáp lõi/nhánh được đặc trưng bởi lực dao động tử nhỏ [82, 114]. Hệ quả là trong điều kiện kích thích liên tục thì hiệu ứng làm đầy trạng thái lỗ trống trong các nhánh sẽ làm tăng số lượng các lỗ trống trong lõi của TP, gây ra sự tăng mạnh giá trị của tỉ số  $I_{P2_{LE}} / I_{P1_{LE}}$  khi tăng công suất kích thích. Bên cạnh đó sự tăng thời gian chế tạo TP CdSe, đặc biệt trong giai đoạn phát triển 2D, làm tăng độ cao hàng rào thế đối với điện tử và làm giảm độ cao hàng rào thế đối với lỗ trống. Sự tập trung lượng lỗ trống lớn hơn trong lõi của mẫu TP CdSe được chế tạo với thời gian phản ứng 30 phút không chỉ làm tăng giá trị của tỉ số  $I_{P2_{LE}} / I_{P1_{LE}}$  mà còn làm giảm công suất kích thích ngưỡng như có thể thấy trên Hình 4.7(f).

## **4.2. Tetrapod dị chất và tetrapod-giếng lượng tử**

### **4.2.1. Các mẫu nghiên cứu**

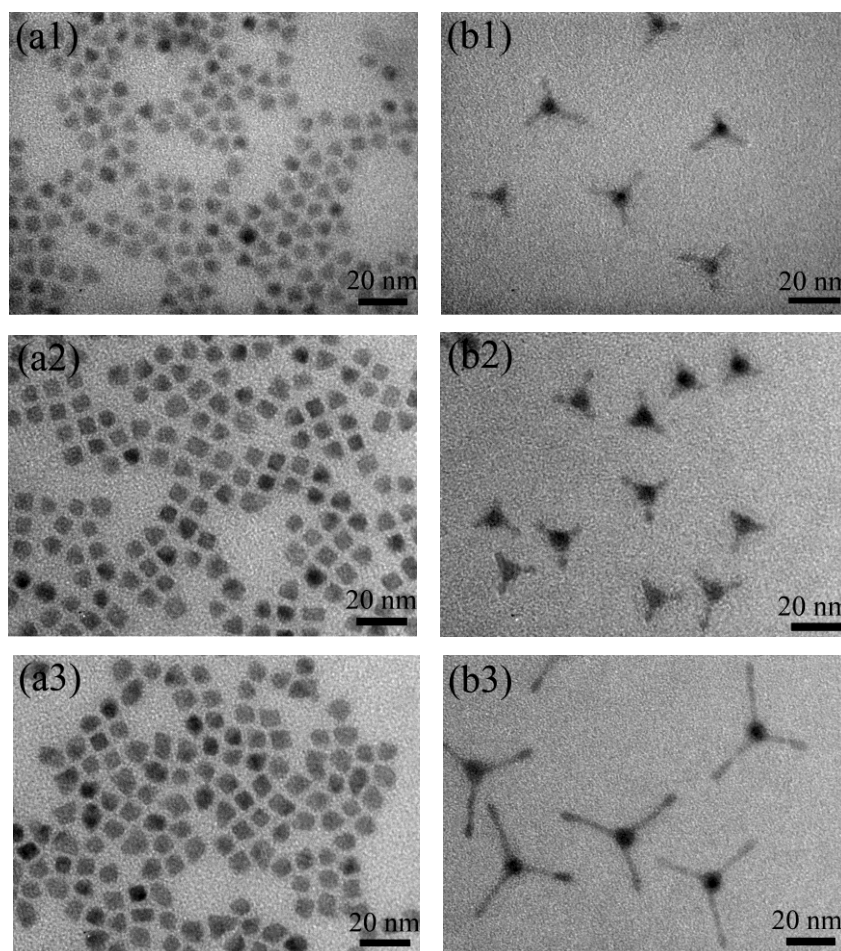
Một cặp mẫu lõi-TP dị chất (được ký hiệu C-TG) và hai cặp mẫu lõi-TPQW (được ký hiệu C1-TW1 và C2-TW2) đã được sử dụng để nghiên cứu tính chất quang. Ba cặp mẫu này đều được chế tạo trong hệ phản ứng ODE-

OA-TOP theo qui trình liên tiếp với các điều kiện công nghệ được trình bày trong Bảng 2.2 (thí nghiệm 3) và Bảng 2.3. Để tiện theo dõi, điều kiện chế tạo của ba cặp mẫu này được trình bày lại trong Bảng 4.1. Các mẫu lõi CdSe được lấy trước thời điểm bơm dung dịch tiền chất S vào bình phản ứng. Các nồng độ tiền chất Cd, Se và S được giữ giống nhau. Nồng độ tiền chất Se bổ sung để tạo giếng thế trên các nhánh của mẫu TW2 lớn gấp 1,5 lần so với mẫu TW1. Giảm độ nhiệt độ-thời gian chế tạo các cặp mẫu C-TG, C1-TW1 và C2-TW2 đã được trình bày tương ứng trên các Hình 2.1, 2.2(a) và 2.2(b). Nhiệt độ tạo mầm tinh thể bằng 290°C đối với các mẫu lõi C, C1 và bằng 280°C đối với mẫu lõi C2. Các mẫu TG, TW1 và TW2 nhận được tại 240°C với các thời gian phản ứng là 33, 22 và 31 phút.

**Bảng 4.1.** Ký hiệu và điều kiện chế tạo các cặp mẫu lõi-TP dị chất và lõi-TPQW được sử dụng để nghiên cứu tính chất quang

| Ký hiệu mẫu             |     | Nồng độ các tiền chất<br>(mol/lít)                                                                      | Nhiệt độ<br>(°C) | Thời gian tạo<br>mẫu (phút) |
|-------------------------|-----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|-----------------------------|
| Lõi                     | TP  |                                                                                                         |                  |                             |
| Tetrapod dị chất        |     |                                                                                                         |                  |                             |
| C                       | TG  | [Cd]=0,012; [Se]=0,006;<br>[S]=0,02                                                                     | 290-175-240      | 2/33                        |
| Tetrapod-giếng lượng tử |     |                                                                                                         |                  |                             |
| C1                      | TW1 | [Cd]=0,012; [Se]=0,006;<br>[S]=0,02;<br>[Se] <sub>bổ sung</sub> =0,004;<br>[S] <sub>bổ sung</sub> =0,01 | 290-150-240      | 5/22                        |
| C2                      | TW2 | [Cd]=0,012; [Se]=0,006;<br>[S]=0,02;<br>[Se] <sub>bổ sung</sub> =0,006;<br>[S] <sub>bổ sung</sub> =0,01 | 280-180-240      | 5/31                        |

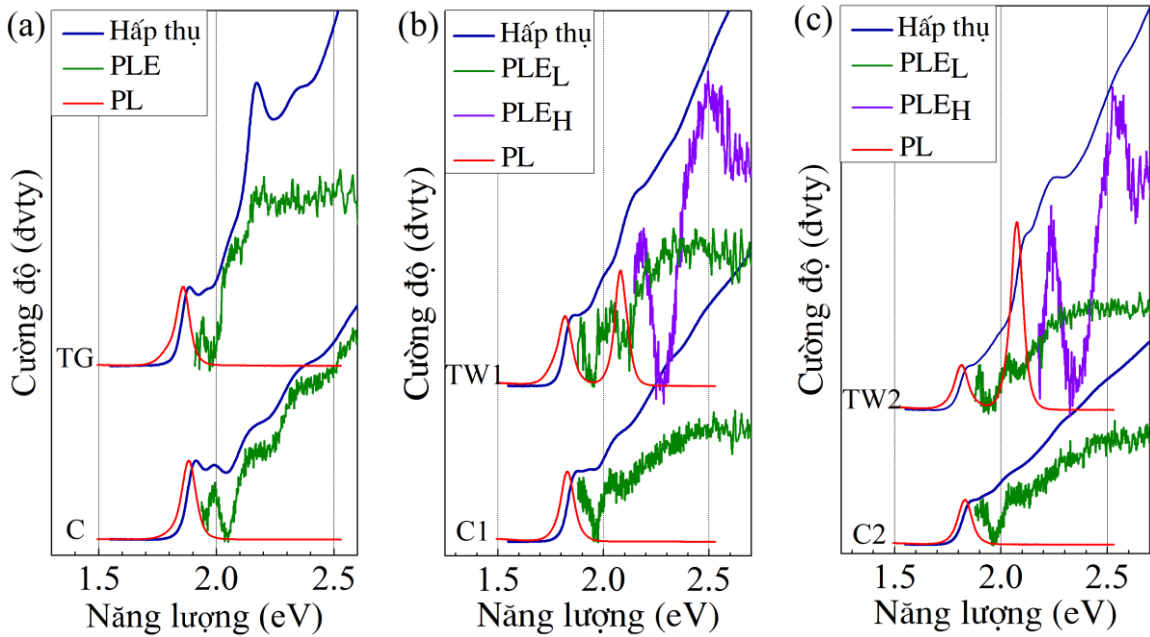
Ảnh TEM của các cặp mẫu được chỉ ra trên Hình 4.8. Các mẫu có phân bố hình dạng và kích thước khá đồng đều. Kích thước lõi của TP dị chất và TPQW nhỏ hơn so với kích thước của NC CdSe trước khi bơm dung dịch S vào bình phản ứng. So với mẫu TW2 thì các nhánh của mẫu TW1 ngắn hơn và có đường kính giảm dần theo chiều dài nhánh.



**Hình 4.8.** Ảnh TEM của các cặp mẫu: (a1, b1) C-TG; (a2, b2) C1-TW1; và (a3,b3) C2-TW2.

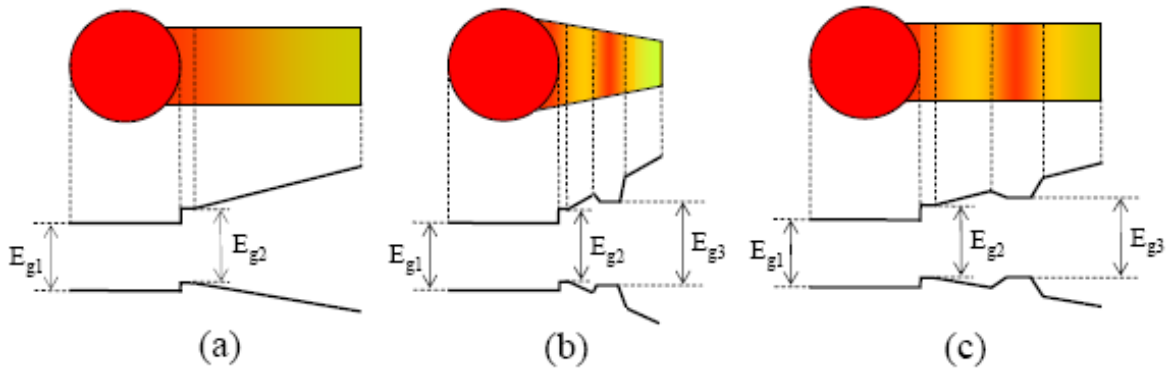
Trên Hình 4.9 so sánh các phổ hấp thụ, PL và PLE của các cặp mẫu C-TG, C1-TW1 và C2-TW2. Phổ PLE của các mẫu TG, TW1 và TW2 được dò tìm với năng lượng tại các đỉnh huỳnh quang. Phổ PLE của TPQW nhận được với năng lượng dò tìm thấp và cao hơn được ký hiệu tương ứng là  $PLE_L$  và  $PLE_H$ . Như có thể thấy từ Hình 4.9 sự thay đổi tương tự nhau trên các đường

cong hấp thụ, PLE,  $PLE_L$  và  $PLE_H$  cho thấy các đặc trưng hấp thụ và PL nhận được là của cùng một đối tượng nghiên cứu (TP dị chất hoặc TPQW). Đồng thời đỉnh phát xạ tại năng lượng cao của TPQW có liên quan với các chuyển dời hấp thụ tại  $\sim 2,2$  và  $2,5$  eV như được chỉ ra bởi các phổ  $PLE_H$ .



**Hình 4.9.** Các phổ hấp thụ, PL và PLE của các cặp mẫu: (a) C-TG; (b) C1-TW1; và (c) C2-TW2. Các phổ  $PLE_L$  và  $PLE_H$  được dò tìm tại các giá trị năng lượng tương ứng với vị trí các đỉnh phát xạ của TPQW tại năng lượng thấp và năng lượng cao.

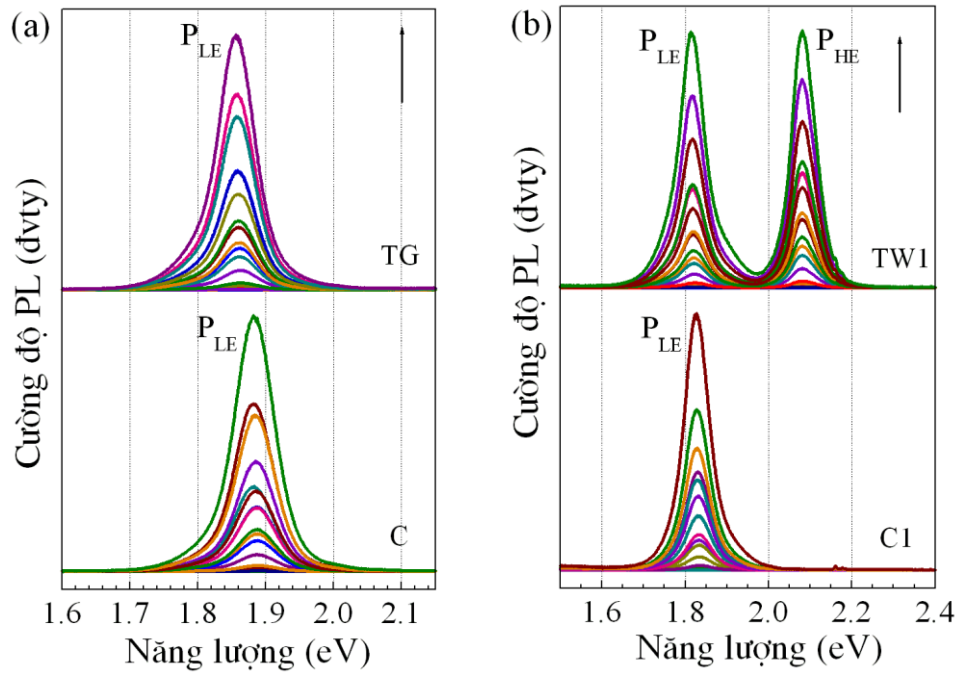
Các giản đồ cấu trúc vùng năng lượng của ba mẫu TG, TW1 và TW2 được trình bày trên Hình 4.10. Khác với mẫu TG hai mẫu TW1 và TW2 có thêm miền tích cực quang trên các nhánh với độ rộng vùng cấm  $E_{g3}$ . Vùng cấm của các nhánh TP được mở rộng dần từ lõi do sự tăng hàm lượng S theo chiều dài nhánh. Sự giảm đường kính nhánh góp phần mở rộng hơn nữa vùng cấm của mẫu TW1 (Hình 4.10(b)). Như vậy nếu xét về chế độ giam giữ lượng tử thì các cấu trúc TP dị chất và TPQW là sự kết hợp các chế độ giam giữ hạt tải loại I và loại II (hoặc giả loại II), còn về số chiều giam giữ thì nó là sự kết hợp 0D và 1D.



**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, của phần nhánh WZ-CdSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> giàu Se tiếp giáp với lõi và của giếng thế.*

#### 4.2.2. Sự tái chuẩn hóa vùng cấm

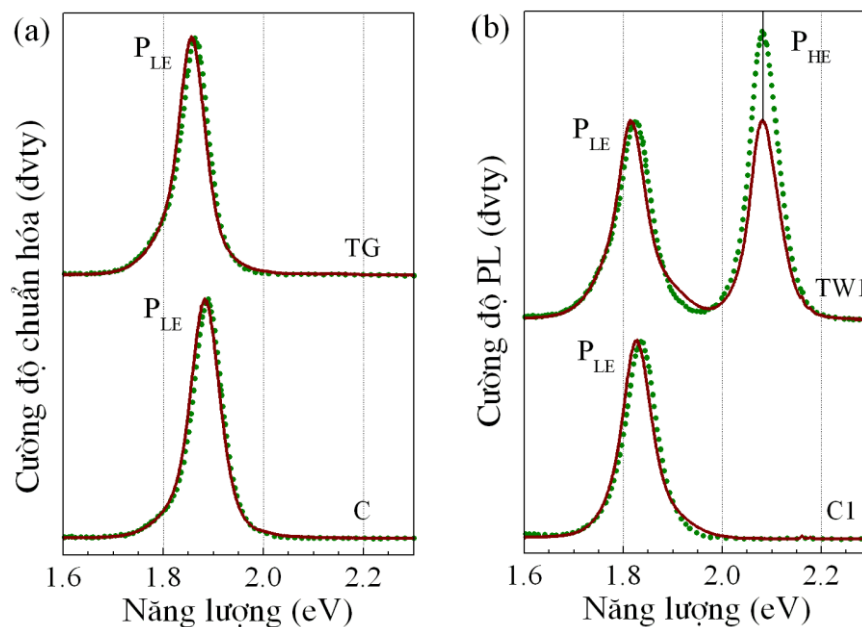
Hình 4.11 trình bày sự thay đổi phổ PL theo công suất kích thích quang tại nhiệt độ phòng đối với các cặp mẫu C-TG và C1-TW1.



**Hình 4.11.** *Sự thay đổi phổ PL của các cặp mẫu: (a) C-TG, và (b) C1-TW1 theo công suất kích thích trong khoảng 0,006-18 mW. Hướng mũi tên chỉ chiều tăng của công suất kích thích.*

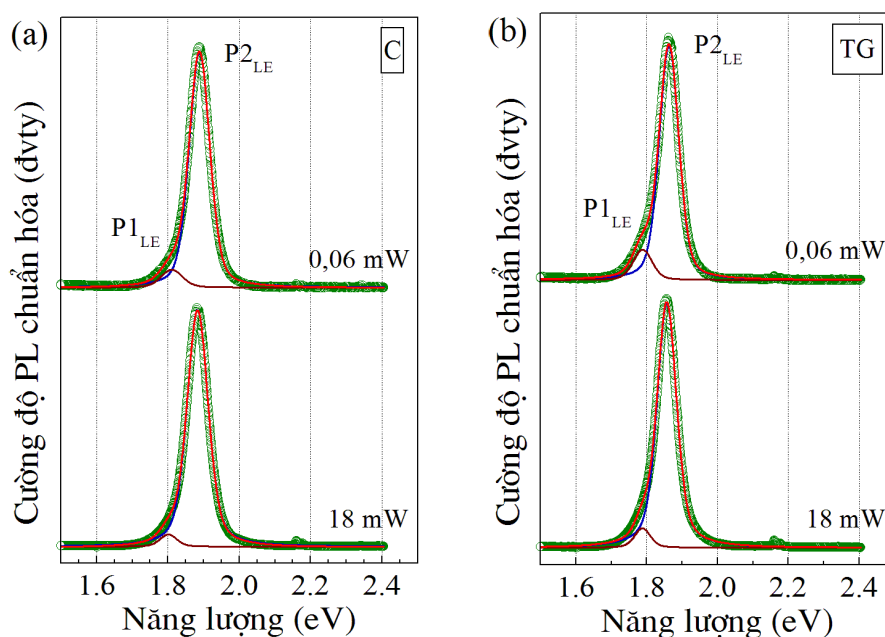
Có nhận xét là: (i) Trừ đỉnh phát xạ tại năng lượng cao của mẫu TW1 (được ký hiệu  $P_{HE}$ ), tất cả các đỉnh phát xạ tại năng lượng thấp (được ký hiệu  $P_{LE}$ ) trở nên bất đối xứng trong chế độ kích thích mạnh do sự nâng chân phổ phía năng lượng thấp của các mẫu C và TG, hoặc chân phổ phía năng lượng cao của các mẫu C1 và TW1; (ii) Cường độ phát xạ của tất cả các mẫu đều tăng theo công suất kích thích nhưng cường độ của đỉnh phát xạ  $P_{HE}$  tăng chậm hơn so với cường độ của đỉnh  $P_{LE}$  (Hình 4.11(b), mẫu TW1).

Để thấy rõ hơn sự thay đổi đặc trưng phát xạ của các mẫu theo công suất kích thích, các phổ PL đo với công suất kích thích thấp và cao nhất được so sánh trên Hình 4.12. Sự tăng công suất kích thích từ 0,06 lên 18 mW làm dịch các đỉnh  $P_{LE}$  về phía năng lượng thấp, trong khi đó thì vị trí đỉnh  $P_{HE}$  của mẫu TW1 không thay đổi. So với các mẫu C, TG thì sự nâng chân phổ phía năng lượng cao của các mẫu C1, TW1 xảy ra mạnh hơn. Ngoài ra tỉ số các cường độ phát xạ của đỉnh  $P_{HE}$  và đỉnh  $P_{LE}$  bị giảm đi đáng kể.



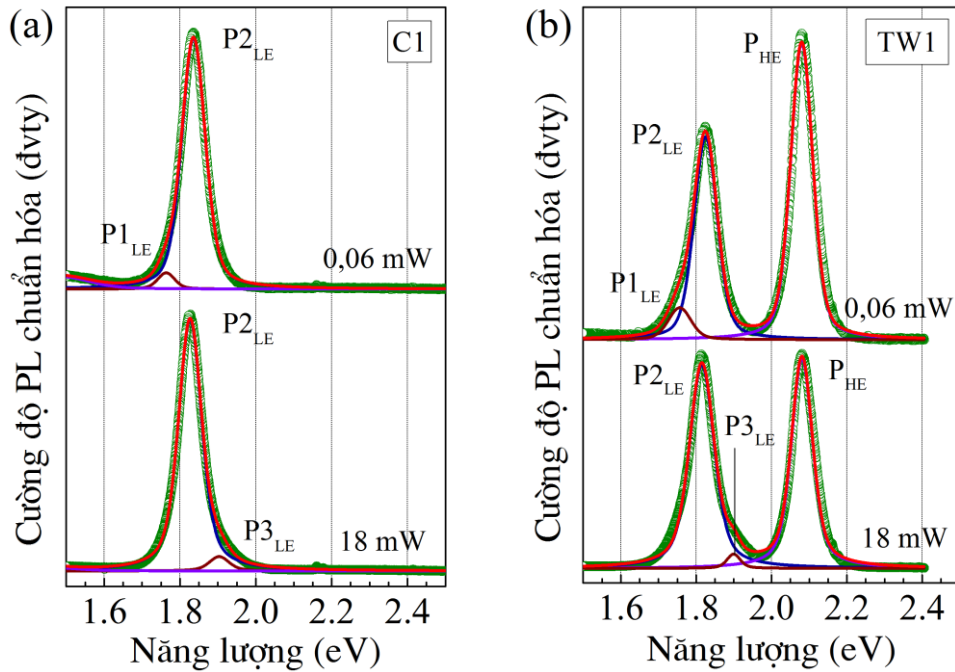
**Hình 4.12.** Phổ PL của các cặp mẫu (a) C-TG và (b) C1-TW1 được đo với các công suất kích thích 0,06 mW (đường đứt nét màu xanh) và 18 mW (đường liền nét màu nâu). Cường độ của các đỉnh  $P_{LE}$  đã được chuẩn hóa.

Kết quả phân tích phổ PL bằng hàm hỗn hợp Gauss-Lorentz cho thấy đỉnh  $P_{LE}$  của các mẫu C và TG được mô tả tốt bởi một đỉnh tại năng lượng thấp (được ký hiệu  $P1_{LE}$ ) và đỉnh trung tâm tại năng lượng cao hơn (được ký hiệu  $P2_{LE}$ ) (Hình 4.13).



**Hình 4.13.** Kết quả phân tích phổ PL của các mẫu: (a) C, và (b) TG được đo với các công suất kích thích 0,06 và 18 mW.

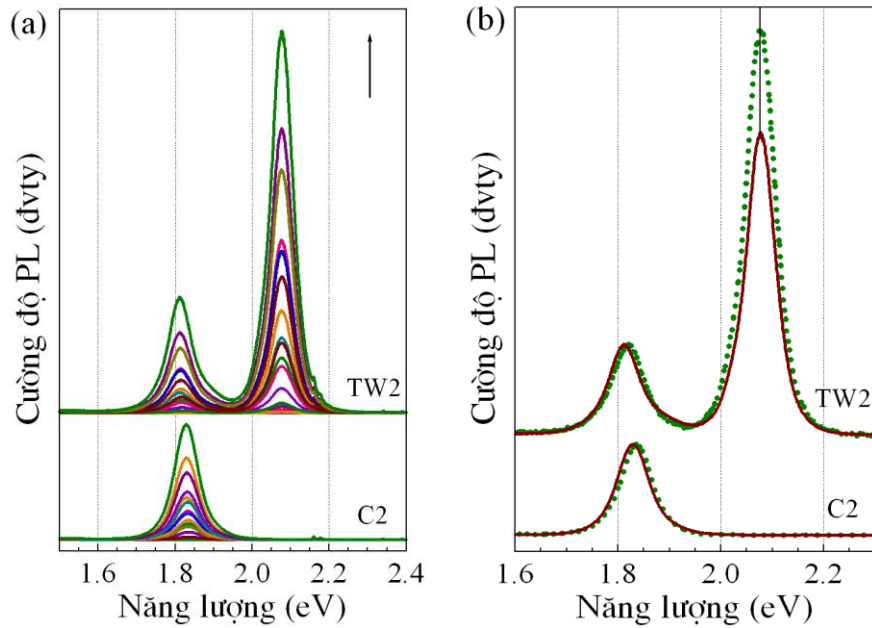
Như có thể thấy trên Hình 4.14 dạng đỉnh  $P_{LE}$  của các mẫu C1 và TW1 thay đổi mạnh theo công suất kích thích. Tại công suất kích thích thấp đỉnh  $P_{LE}$  của các mẫu này cũng bao gồm các đỉnh thành phần  $P1_{LE}$  và  $P2_{LE}$ . Tuy nhiên tại công suất kích thích cao thì đỉnh  $P_{LE}$  lại chủ yếu do đóng góp của đỉnh trung tâm  $P2_{LE}$  và một đỉnh phát xạ tại năng lượng cao hơn (được ký hiệu  $P3_{LE}$ ). Điều đó cho thấy đỉnh phát xạ  $P_{LE}$  của các mẫu C1 và TW1 bao gồm ba đỉnh thành phần có cường độ thay đổi theo công suất kích thích. Tương tự như TP CdSe đỉnh  $P1_{LE}$  được qui cho phát xạ của exciton gián tiếp tái hợp qua bề mặt tiếp giáp lõi/nhánh, đỉnh  $P2_{LE}$  được qui cho tái hợp phát xạ của các điện tử và lỗ trống tập trung trong lõi, còn đỉnh  $P3_{LE}$  có năng lượng cao hơn được qui cho tái hợp phát xạ của các hạt tải trong các nhánh.



**Hình 4.14.** Kết quả phân tích phổ PL của các mẫu: (a) C1; và (b) TW1 được đo với các công suất kích thích 0,06 và 18 mW.

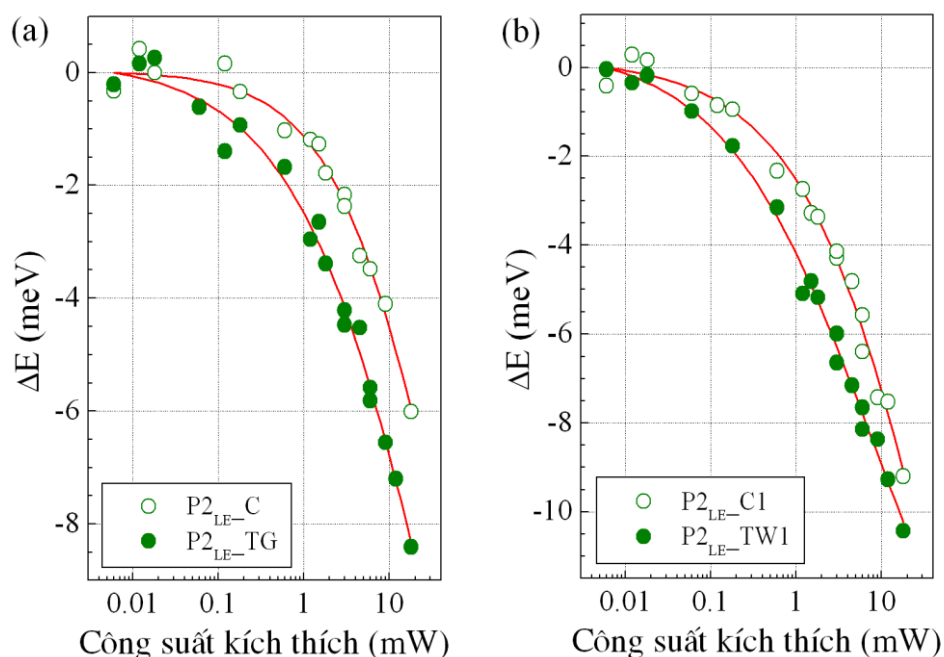
Kết quả tương tự với cặp mẫu C1-TW1 cũng đã nhận được đối với cặp mẫu C2-TW2. Trên Hình 4.15(a) trình bày phổ PL của các mẫu C2 và TW2 được đo tại nhiệt độ phòng với các công suất kích thích khác nhau trong khoảng 0,006-18 mW. Phổ PL của các mẫu nhận được tại các công suất kích thích 0,06 và 18 mW được so sánh trên Hình 4.15(b). Cường độ của các đỉnh  $P_{LE}$  đã được chuẩn hóa.

Các kết quả trình bày trên Hình 4.15 cho thấy sự tăng công suất kích thích quang gây ra một số thay đổi trên phổ PL của các mẫu C2 và TW2, cụ thể là: (i) Cường độ các đỉnh phát xạ  $P_{LE}$  và  $P_{HE}$  tăng; (ii) Cường độ tương đối của đỉnh  $P_{HE}$  bị giảm so với đỉnh  $P_{LE}$ ; (iii) Đỉnh  $P_{LE}$  trở nên bất đối xứng do sự nâng chân phổ phía năng lượng cao; và (iv) Đỉnh phát xạ  $P_{LE}$  bị dịch về phía năng lượng thấp. Ngoài ra, vị trí đỉnh phát xạ  $P_{HE}$  của mẫu TW2 cũng không thay đổi và cường độ phát xạ của đỉnh này tăng chậm hơn so với đỉnh  $P_{LE}$  khi tăng công suất kích thích.



**Hình 4.15.** (a) Sự thay đổi phổ PL của cặp mẫu C2-TW2 theo công suất kích thích trong khoảng 0,006-18 mW. Hướng mũi tên chỉ chiều tăng của công suất kích thích; (b) So sánh phổ PL của các mẫu C2 và TW2 được đo với công suất kích thích 0,06 mW (đường đứt nét) và 18 mW (đường liền nét).

Sự dịch đỉnh phát xạ  $P_{LE}$  về phía năng lượng thấp khi tăng công suất kích thích (Hình 4.12) 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 ( $\Delta E$ ) của đỉnh phát xạ  $P_{LE}$  của các cặp mẫu C-TG và C1-TW1 theo công suất kích thích được trình bày trên Hình 4.16. Kết quả tương tự cũng nhận được đối với cặp mẫu C2-TW2. Dáng điệu các đường cong thực nghiệm và giá trị  $\Delta E$  cho thấy sự tái chuẩn hóa vùng cấm của lõi TP xảy ra mạnh hơn so với NC CdSe được lấy trước khi tạo nhánh. Các nguyên nhân làm tăng mức độ tái chuẩn hóa vùng cấm của lõi TP là: (i) Sự thụ động hóa bề mặt lõi TP bởi lớp vỏ hợp kim  $CdSe_{1-x}S_x$  làm giảm các bẫy hạt tải trên bề mặt lõi và quá trình tái hợp Auger [9]; (ii) Độ hấp thụ lớn của nhánh và sự có mặt trường cuốn các hạt tải sinh ra trong các nhánh về phía lõi TP [115]; và (iii) Sự lai hóa giữa các trạng thái kích thích của lõi và của lớp vỏ hợp kim [88].

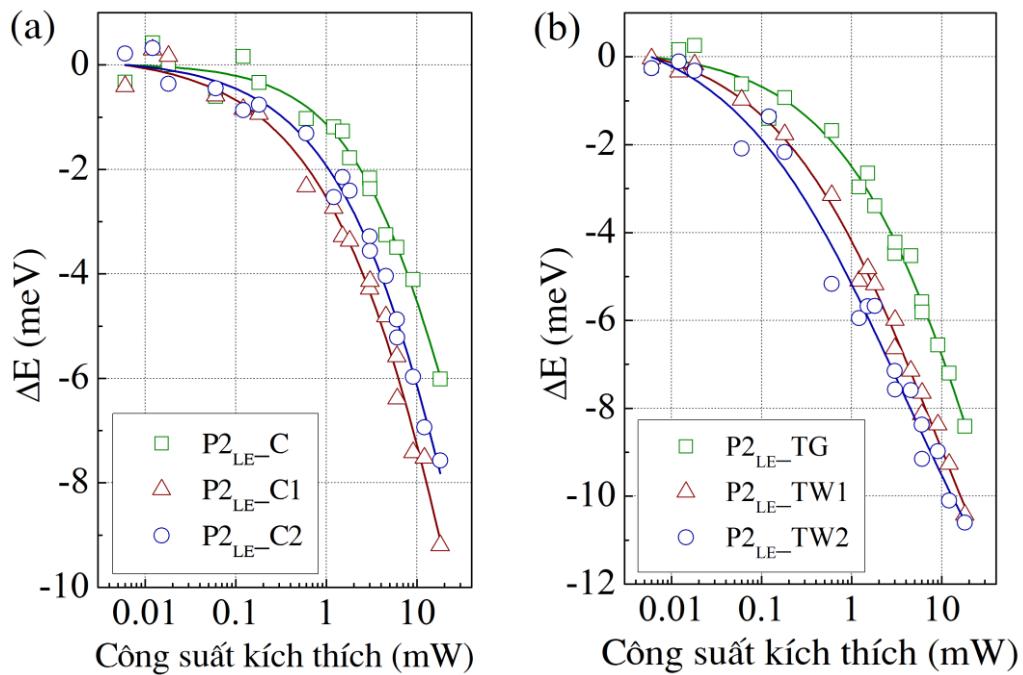


**Hình 4.16.** Sự phụ thuộc độ dịch năng lượng  $\Delta E$  của đỉnh phát xạ  $P2_{LE}$  vào công suất kích thích đối với các cặp mẫu: (a) C-TG; và (b) C1-TW1. Các đường liền nét chỉ ra xu hướng thay đổi  $\Delta E$  theo công suất kích thích.

Các Hình 4.16(a) và 4.16(b) thể hiện sự tái chuẩn hóa vùng cấm của các mẫu C1, TW1 xảy ra mạnh hơn so với các mẫu C, TG. Mức độ tái chuẩn hóa vùng cấm khác nhau của các mẫu C và C1 có liên quan với điều kiện chế tạo. Như có thể thấy từ Bảng 4.1 các mẫu C và C1 được chế tạo tại cùng nhiệt độ ban đầu 290°C và cùng nồng độ các tiền chất nhưng có thời gian phản ứng khác nhau là 2 phút (mẫu C) và 5 phút (mẫu C1). Ngoài ra nhiệt độ ban đầu được giảm ngay sau khi bơm dung dịch tiền chất Se đối với mẫu C, trong khi đó nhiệt độ phản ứng cao được duy trì khoảng 3 phút đối với mẫu C1. Do đó tại thời điểm lấy mẫu thì nồng độ các tiền chất còn lại trong dung dịch phản ứng của mẫu C cao hơn so với mẫu C1. Sự giảm nhanh nhiệt độ của dung dịch chứa lõi CdSe trong quá trình làm nguội tự nhiên sẽ tạo ra “lớp vỏ” CdSe có chất lượng tinh thể không tốt, chứa nhiều bẫy hạt tải. Mẫu C có “lớp vỏ” dày hơn so với mẫu C1 và hệ quả là mật độ các hạt tải tham gia vào quá trình

tái hợp phát xạ trong mẫu C bị giảm mạnh hơn, dẫn đến sự tái chuẩn hóa vùng cấm của mẫu C xảy ra yếu hơn so với mẫu C1.

Thảo luận ở trên 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 lại có giá trị nhiệt độ ban đầu thấp hơn (xem 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 các mẫu C và C1. Tương ứng với điều này thì đường cong mô tả sự thay đổi  $\Delta E$  theo công suất kích thích của mẫu C2 cũng nằm giữa các đường cong của mẫu C và C1 trên Hình 4.17(a).



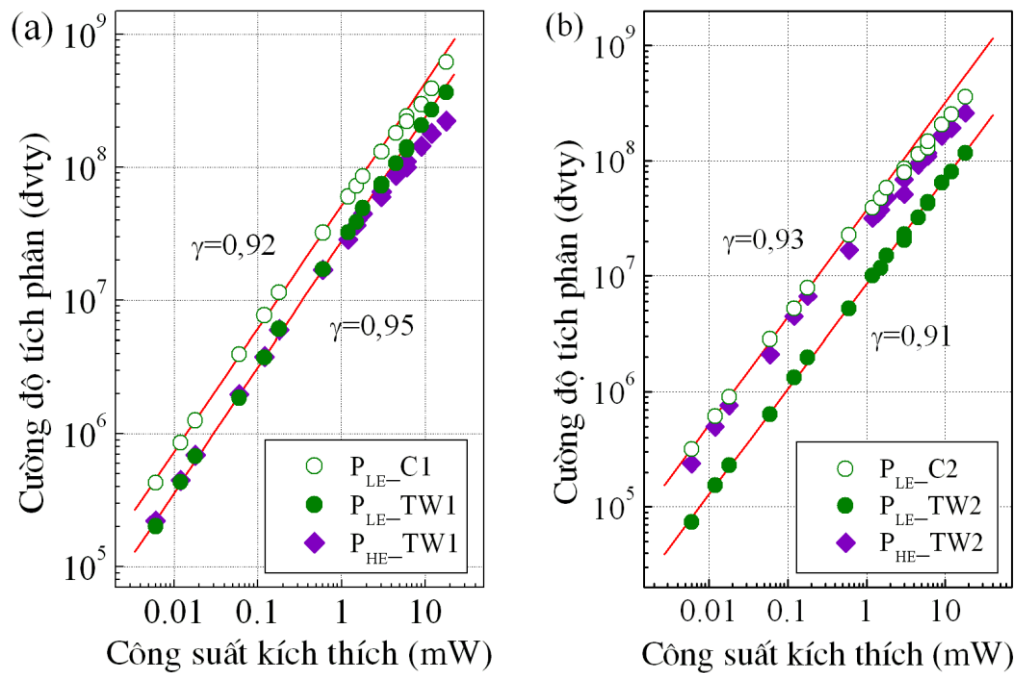
**Hình 4.17.** So sánh sự phụ thuộc độ dịch năng lượng  $\Delta E$  của đỉnh phát xạ  $P2_{LE}$  vào công suất kích thích đối với: (a) các mẫu lõi; và (b) các mẫu TP. Các đường liền nét chỉ ra xu hướng thay đổi  $\Delta E$  theo công suất kích thích.

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 cuộn trên các nhánh của nó. Kết quả so sánh trên Hình 4.17(b) cho thấy vai trò của trường cuộn đối với hiệu suất tập trung các 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.

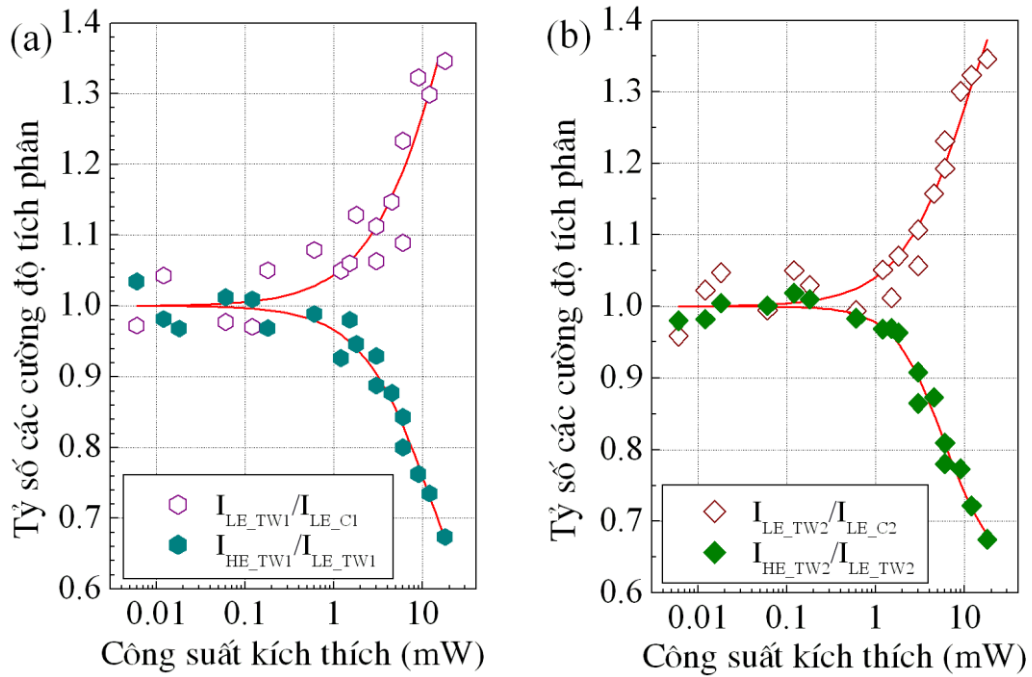
### 4.2.3. Sự truyền hạt tải từ giếng thế vào lõi

Hình 4.18(a) và 4.18(b) trình bày sự phụ thuộc cường độ tích phân của các đỉnh phát xạ  $P_{LE}$  và  $P_{HE}$  vào công suất kích thích quang đối với các cặp mẫu C1-TW1 và C2-TW2. Các cường độ phát xạ tích phân tăng tuyến tính với các hệ số góc  $\gamma$  có giá trị trong khoảng 0,91-0,95 khi tăng công suất kích thích và sau đó lệch khỏi quan hệ tuyến tính do tái hợp Auger tại các công suất kích thích cao [9].



**Hình 4.18.** Sự phụ thuộc cường độ tích phân của các đỉnh phát xạ  $P_{LE}$  và  $P_{HE}$  vào công suất kích thích quang đối với các cặp mẫu: (a) C1-TW1; và (b) C2-TW2.

Các điểm thực nghiệm của mẫu C1 và C2 bắt đầu lệch khỏi đường tuyến tính tại công suất kích thích  $\sim 2-3$  mW. Đáng chú ý là cường độ của đỉnh  $P_{HE}$  bắt đầu lệch khỏi đường tuyến tính tại công suất kích thích khá nhỏ ( $\sim 0,5$  mW), trong khi đó cường độ của đỉnh  $P_{LE}$  tăng tuyến tính cho đến giá trị 12 mW. Dường như sự mở rộng khoảng thay đổi tuyến tính cường độ phát xạ của đỉnh  $P_{LE}$  có liên quan đến sự giảm cường độ tương đối của đỉnh  $P_{HE}$ . 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. Cường độ tích phân của các đỉnh đã được chuẩn hóa theo cường độ tích phân của chúng tại công suất kích thích thấp nhất (được lấy bằng 1).



**Hình 4.19.** Sự thay đổi tỉ số các cường độ phát xạ tích phân theo công suất kích thích quang: (a)  $I_{LE\_TW1}/I_{LE\_C1}$  và  $I_{HE\_TW1}/I_{LE\_TW1}$ ; (b)  $I_{LE\_TW2}/I_{LE\_C2}$  và  $I_{HE\_TW2}/I_{LE\_TW2}$ . Các đường liền nét chỉ ra xu hướng thay đổi các tỉ số cường độ phát xạ theo công suất kích thích.

Sự đối xứng gương cả về đáng 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 truyền năng lượng trong TPQW có thể xảy ra do lõi tái hấp thụ năng lượng phát xạ từ QW và/hoặc một phần hạt tải từ QW trên các nhánh được truyền vào lõi. Thông thường thì sự tái hấp thụ của lõi đối với năng lượng phát xạ từ QW sẽ cho sự thay đổi tuyến tính của tỉ số các cường độ phát xạ theo công suất kích thích quang. 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. Việc tập trung một lượng lớn các hạt tải trong lõi góp phần làm tăng mức độ tái chuẩn hóa vùng cấm của lõi TPQW như đã trình bày ở trên. Trong chế độ kích thích mạnh thì hiệu ứng làm đầy trạng thái của QW và trường cuốn hạt tải trên các nhánh là nguyên nhân gây ra sự giảm cường độ tương đối của đỉnh phát xạ  $P_{HE}$  so với đỉnh  $P_{LE}$  như có thể thấy trên các Hình 4.12(b), 4.15(b) và Hình 4.18. Đây cũng chính là lý do không quan sát thấy hiện tượng tái chuẩn hóa vùng cấm (trong khoảng khảo sát của công suất kích thích quang) đối với giếng thế của các mẫu TPQW.

Như vậy bên cạnh sự xuất hiện các kênh tái hợp phát xạ có bản chất loại I, loại II và hiệu ứng tái chuẩn hóa vùng cấm của lõi TPQW thì khả năng thay đổi màu phát xạ khi thay đổi công suất kích thích quang là một trong các tính chất huỳnh quang đặc trưng của cấu trúc nano TPQW với trường cuốn hạt tải được tạo ra trên các nhánh.

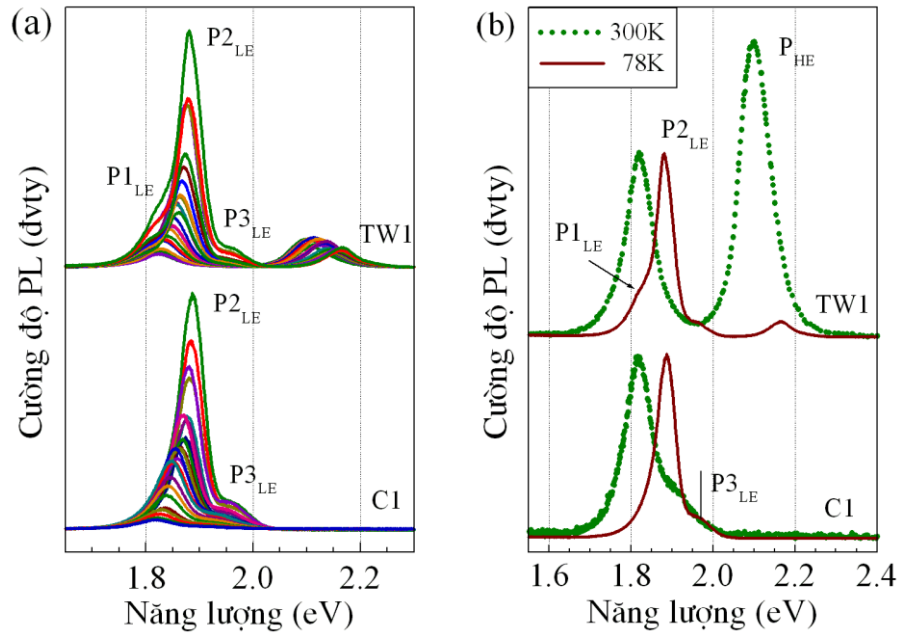
#### **4.2.4. Hiện tượng chống dập tắt huỳnh quang do nhiệt độ và dập tắt huỳnh quang tại nhiệt độ thấp**

Nói chung khi tăng nhiệt độ thì vị trí đỉnh huỳnh quang của NC dịch về phía năng lượng thấp, FWHM tăng lên và cường độ huỳnh quang giảm xuống. Sự thay đổi độ rộng vùng cấm của vật liệu theo nhiệt độ thường được

qui cho sự giãn nở nhiệt của mạng tinh thể và tương tác exciton-phonon. Mức độ đóng góp từ hai nguyên nhân này vào sự thay đổi độ rộng vùng cấm là khác nhau và phụ thuộc vào mẫu đo [5, 45, 90, 119, 123, 125]. Sự mở rộng FWHM khi tăng nhiệt độ được gây ra bởi tương tác exciton với phonon âm tại các nhiệt độ thấp, tương tác exciton với phonon quang tại các nhiệt độ cao hơn [45, 86, 119, 125] và cả tán xạ exciton trên các sai hỏng mạng bị ion hóa nhiệt [14]. Sự phụ thuộc cường độ huỳnh quang của các mẫu nghiên cứu vào nhiệt độ có thể bị chi phối bởi một số cơ chế hồi phục các hạt tải được kích thích quang như tái hợp phát xạ, tái hợp Auger không phát xạ [35, 51], truyền năng lượng Forster giữa các NC có kích thước khác nhau, giải phóng nhiệt các hạt tải khỏi NC [128], bẫy hạt tải tại các trạng thái bề mặt và/hoặc các trạng thái sai hỏng mạng [34, 54, 106]. Do đó nguyên nhân làm thay đổi các đặc trưng quang phổ của NC và cấu trúc nano dị chất theo nhiệt độ có thể rất khác nhau, và vì vậy sự phụ thuộc tính chất quang của chúng vào nhiệt độ cần được khảo sát trong mối liên quan với các mẫu đo cụ thể.

Cặp mẫu C1-TW1 đã được sử dụng để khảo sát sự phụ thuộc phổ PL vào nhiệt độ. Hình 4.20(a) trình bày các phổ PL của cặp mẫu này tại các nhiệt độ khác nhau trong khoảng 80-300K. Phù hợp với quy luật chung của vật liệu bán dẫn các đỉnh huỳnh quang dịch về phía năng lượng cao, FWHM giảm và cường độ của đỉnh phát xạ  $P_{LE}$  tăng khi giảm nhiệt độ. Tuy nhiên cường độ của đỉnh phát xạ  $P_{HE}$  không tăng mà lại có xu hướng giảm khi giảm nhiệt độ.

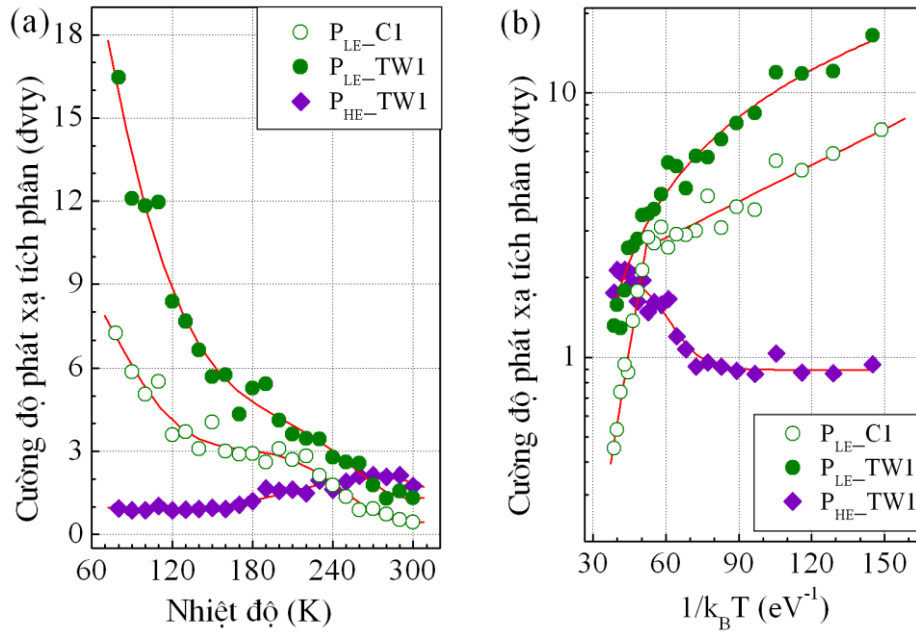
Hình 4.20(b) so sánh phổ PL của các mẫu C1 và TW1 được đo tại 80 và 300K. Sự giảm FWHM tại nhiệt độ thấp cho phép quan sát rõ các thành phần của đỉnh phát xạ  $P_{LE}$  sinh ra do chuyển dời tái hợp phát xạ qua bề mặt tiếp giáp lõi/nhánh ( $P_{1LE}$ ), bên trong lõi ( $P_{2LE}$ ) và trong phần nhánh giáp với lõi ( $P_{3LE}$ ). Hình 4.20(b) cũng cho thấy sự khác biệt lớn về cường độ của các đỉnh phát xạ  $P_{LE}$  và  $P_{HE}$  của mẫu TW1 tại các nhiệt độ 80 và 300K.



**Hình 4.20.** (a) Sự thay đổi phổ PL của các mẫu C1 và TW1 trong khoảng nhiệt độ 80-300K; (b) So sánh các phổ PL tại 80K (đường liền nét màu nâu) và 300K (đường đứt nét màu xanh). Cường độ của các đỉnh  $P_{LE}$  đã được chuẩn hóa.

Trên Hình 4.21(a) trình bày sự thay đổi cường độ tích phân của các đỉnh phát xạ  $P_{LE}$  và  $P_{HE}$  trong khoảng nhiệt độ 80-300K. Dáng điệu đường cong  $P_{LE}$  của các mẫu C1 và TW1 là tương tự nhau và thể hiện sự thay đổi khác thường trong khoảng nhiệt độ 140-270K đối với mẫu C1 và 160-280K đối với mẫu TW1. Để làm sáng tỏ bản chất sự phụ thuộc cường độ đỉnh huỳnh quang  $P_{LE}$  của các mẫu C1 và TW1 vào nhiệt độ, các đường cong thực nghiệm  $P_{LE}$  trong hệ tọa độ  $\log(\text{cường độ tích phân}) - 1/k_B T$  trên Hình 4.21(b) đã được làm khớp với các biểu thức (1.4)-(1.6). Kết quả nhận được (không trình bày trong luận án) cho thấy các đường cong thực nghiệm  $P_{LE}$  trên Hình 4.21(b) không được mô tả tốt theo cơ chế kích hoạt nhiệt các bẫy hạt tải (biểu thức (1.4)), cơ chế kết hợp kích hoạt nhiệt các bẫy hạt tải và giải phóng hạt tải bởi quá trình tán xạ nhiều phonon LO (biểu thức (1.5)) cũng như cơ chế hồi phục không phát xạ liên quan với quá trình tán xạ nhiều phonon LO và độ sâu

của các mức bẫy hạt tải tại bề mặt tiếp giáp dị chất (biểu thức (1.6)). Sự không phù hợp của các biểu thức (1.4)-(1.6) với các đường cong thực nghiệm  $P_{LE}$  trên Hình 4.21(b) cho thấy sự phụ thuộc cường độ phát xạ  $P_{LE}$  của các mẫu C1 và TW1 vào nhiệt độ còn bị chi phối bởi nguyên nhân khác.

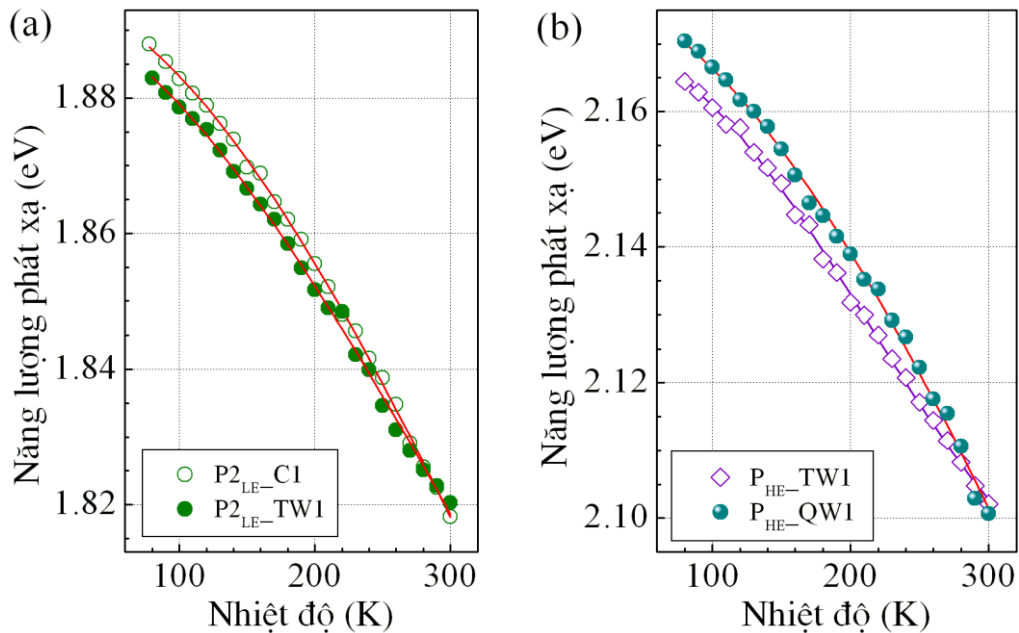


**Hình 4.21.** (a) Sự thay đổi cường độ tích phân của các đỉnh phát xạ  $P_{LE}$  và  $P_{HE}$  theo nhiệt độ; (b) Sự phụ thuộc nhiệt độ của các cường độ phát xạ tích phân được biểu diễn trong hệ tọa độ  $\log(\text{cường độ tích phân})-1/k_B T$ . Các đường liền nét chỉ ra xu hướng thay đổi các cường độ phát xạ tích phân theo nhiệt độ.

Sự thay đổi khác thường của cường độ phát xạ tích phân  $P_{LE}$  trong khoảng nhiệt độ 140-270K đối với mẫu C1 và 160-280K đối với mẫu TW1 (Hình 4.21(a)) được qui cho sự chống dập tắt huỳnh quang do nhiệt độ [127]. Hiệu suất phát xạ của cấu trúc nano dị chất không chỉ phụ thuộc vào các trạng thái bề mặt ngoài mà còn phụ thuộc vào mức độ sắp xếp trật tự các ion tại các nút mạng tinh thể, và do đó phụ thuộc vào ứng suất gây ra bởi sai khác hằng số mạng tinh thể và hệ số giãn nở nhiệt khác nhau của các vật liệu thành phần. Trên thực tế rất khó làm sạch hoàn toàn bề mặt NC khỏi ligand nên cũng cần

tính đến ứng suất từ môi trường ligand bao quanh NC. Sự phụ thuộc đặc trưng phát xạ của các mẫu C1 và TW1 vào nhiệt độ chịu các tác động trái ngược nhau từ hai hiệu ứng. Một mặt sự tăng nhiệt độ sẽ kích hoạt nhiệt các bẫy hạt tải và làm giảm cường độ huỳnh quang. Mặt khác thì sự tăng nhiệt độ có thể dẫn đến sự hồi phục và/hoặc cấu trúc lại các bề mặt tiếp giáp do sự giãn nở nhiệt của mạng tinh thể và môi trường ligand bao quanh, gây ra sự hồi phục huỳnh quang của mẫu.

Trên Hình 4.22 trình bày sự thay đổi các năng lượng phát xạ  $P_{LE}$  và  $P_{HE}$  của các cặp mẫu C1-TW1 và TW1-QW1 theo nhiệt độ. Mẫu QW1 là các nhánh có giếng thế của mẫu TW1 đã được tách khỏi lõi CdSe. Cách tạo mẫu QW1 và sự thay đổi phổ PL của nó theo nhiệt độ được trình bày trong Mục 2 của Phụ lục. Các đường liền nét trên Hình 4.22 là kết quả làm khớp tốt nhất biểu thức Varshni với các số liệu thực nghiệm. Giá trị của các thông số làm khớp được trình bày trong Bảng 4.2.



**Hình 4.22.** Sự thay đổi năng lượng phát xạ theo nhiệt độ của: (a) đỉnh  $P_{LE}$  của mẫu C1 và TW1; và (b) đỉnh  $P_{HE}$  của mẫu TW1 và QW1. Đường liền nét là kết quả làm khớp biểu thức Varshni với số liệu thực nghiệm.

**Bảng 4.2.** Giá trị của các thông số làm khớp theo biểu thức Varshni

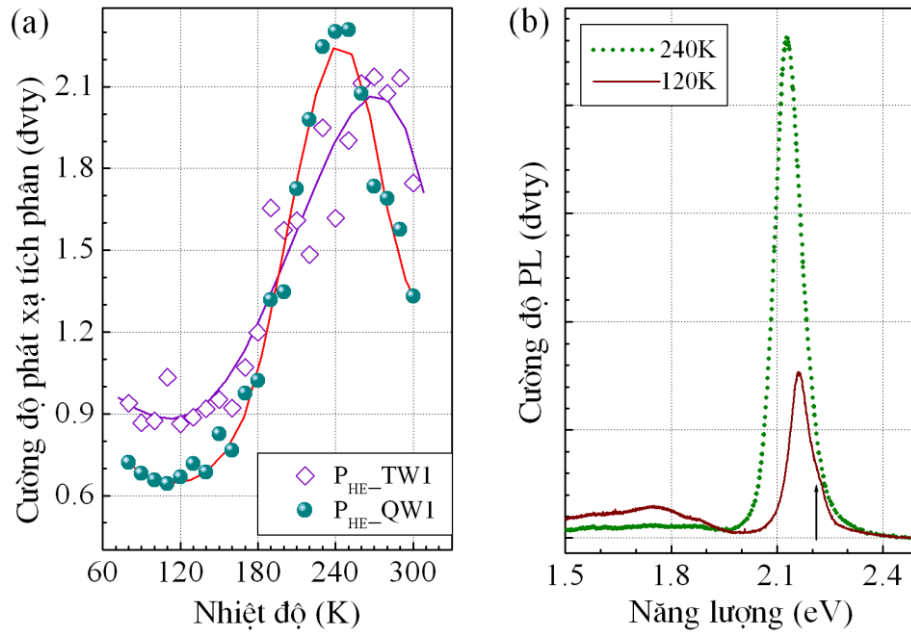
| Mẫu     | Đỉnh             | $E_g(0)$ (eV) | $\alpha$ (meV.K <sup>-1</sup> ) | $\beta$ (K) | Công bố             |
|---------|------------------|---------------|---------------------------------|-------------|---------------------|
| C1      | P2 <sub>LE</sub> | 1,895 ± 0,001 | 0,64 ± 0,05                     | 456 ± 64    | Luận án             |
| TW1     | P2 <sub>LE</sub> | 1,892 ± 0,001 | 0,46 ± 0,05                     | 264 ± 63    |                     |
| TW1     | P <sub>HE</sub>  | 2,176 ± 0,001 | 0,37 ± 0,02                     | 154 ± 33    |                     |
| QW1     | P <sub>HE</sub>  | 2,177 ± 0,001 | 7,1 ± 1,4                       | 545 ± 42    |                     |
| So sánh |                  |               | 0,28 – 0,44*                    | 129 - 310*  | *[45, 63, 119, 125] |

Như có thể thấy từ Hình 4.22 và Bảng 4.2 năng lượng phát xạ P2<sub>LE</sub> của mẫu C1 tăng dần so với mẫu TW1 khi giảm nhiệt độ. Giá trị vùng cấm quang của mẫu C1 tại 0K lớn hơn so với mẫu TW1, đồng thời hệ số nhiệt độ  $\alpha$  của mẫu C1 có giá trị lớn hơn so với mẫu TW1 và các giá trị đã được công bố đối với NC CdSe hoặc lõi CdSe trong các cấu trúc nano lõi/vỏ. Tương tự với mẫu C1 năng lượng phát xạ P<sub>HE</sub> của mẫu QW1 cũng tăng nhanh hơn so với mẫu TW1 khi giảm nhiệt độ.

Ứng suất trong NC có thể làm thay đổi đáng kể năng lượng vùng cấm. Đối với vật liệu bán dẫn A<sub>2</sub>B<sub>6</sub> thì năng lượng vùng dẫn tăng lên khi chịu ứng suất nén và bị giảm đi khi chịu ứng suất kéo, đồng thời vùng dẫn dịch mạnh hơn nhiều so với vùng hóa trị [19, 104, 110]. Theo đó thì kết quả trên Hình 4.22 cho thấy mẫu C1 và giếng thế trong mẫu QW1 chịu ứng suất nén lớn hơn so với lõi và giếng thế trong mẫu TW1. Điều đó có nghĩa là hình dạng của TP có tác dụng che chắn bớt ảnh hưởng của ứng suất từ môi trường ligand bao quanh đến các miền tích cực quang của TPQW.

Như có thể thấy trên Hình 4.21 sự thay đổi cường độ phát xạ tích phân P<sub>HE</sub> của mẫu TW1 theo nhiệt độ là rất khác thường. Kết quả so sánh trên Hình 4.23(a) cho thấy các đường cong mô tả sự thay đổi cường độ phát xạ tích phân P<sub>HE</sub> của các mẫu TW1 và QW1 có dạng tương tự nhau. Khi giảm nhiệt

độ thì cường độ của đỉnh phát xạ  $P_{HE}$  tăng lên, đạt giá trị lớn nhất tại 270K đối với mẫu TW1 và tại 240K đối với mẫu QW1, sau đó giảm và đều có xu hướng tăng trở lại tại các nhiệt độ thấp hơn 120K. Đáng chú ý là sự giảm cường độ phát xạ  $P_{HE}$  của mẫu QW1 kèm theo sự tăng cường độ của dải phát xạ bề mặt của mẫu này (Hình 4.23(b)).



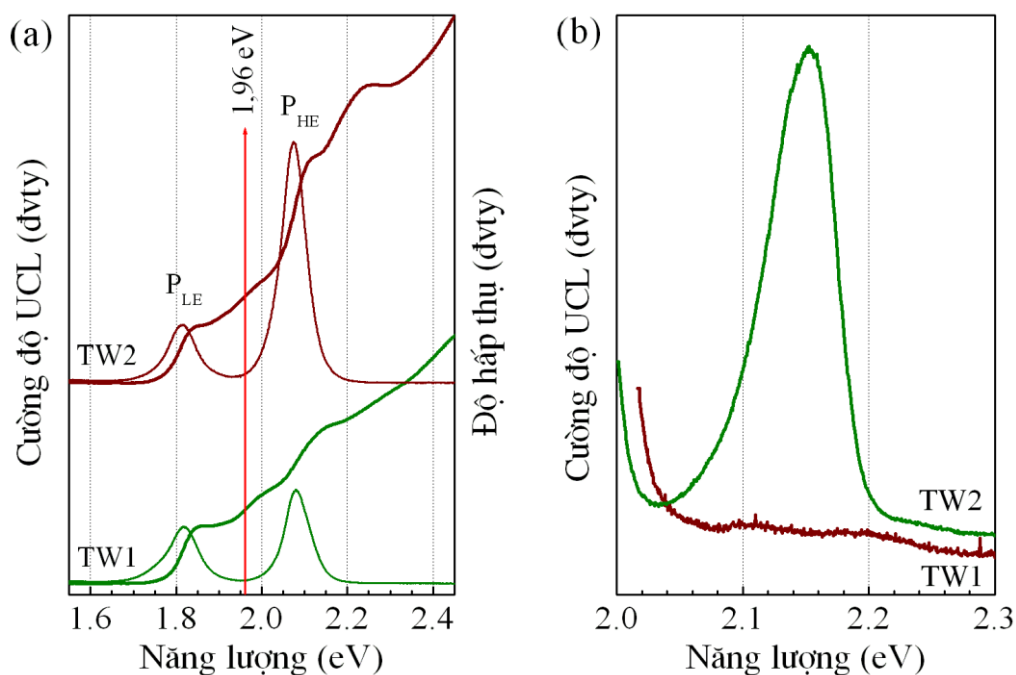
**Hình 4.23.** (a) Sự phụ thuộc cường độ phát xạ tích phân  $P_{HE}$  của các mẫu TW1 và QW1 vào nhiệt độ. Đường liền nét chỉ ra xu hướng thay đổi cường độ phát xạ  $P_{HE}$  theo nhiệt độ; (b) Phổ PL của mẫu QW1 tại 120 và 240K. Mũi tên chỉ vai phổ phía năng lượng cao của mẫu QW1 tại 120K.

Nói chung exciton có thể bị tán xạ bởi các exciton khác, phonon và/hoặc các thăng giáng thế do sai hỏng cấu trúc và các bất trật tự khác nhau trong mạng tinh thể (như độ mấp mô của bề mặt giếng thế,...). Vì thực nghiệm khảo sát sự phụ thuộc phổ PL của các mẫu C1, TW1 và QW1 vào nhiệt độ được thực hiện với công suất kích thích thấp nên có thể bỏ qua cơ chế tán xạ exciton-exciton. Trong cấu trúc nano dị chất CdSe/CdS thường xuất hiện ứng suất do sai lệch hằng số mạng tinh thể của các vật liệu CdSe và CdS mà nó làm xuất hiện trường áp điện tại bề mặt tiếp giáp dị chất [81, 93]. Đặc biệt là

ứng suất nén dọc theo trục  $c$  sẽ làm xuất hiện trường áp điện lớn trong các NC có cấu trúc WZ [44]. Do đó exciton cũng có thể bị tán xạ bởi trường áp điện này [132]. Sự tăng cường độ của dải phát xạ bề mặt kèm theo sự giảm cường độ phát xạ  $P_{HE}$  của mẫu QW1 (Hình 4.23(b)) gợi mở khả năng một phần hạt tải được giải phóng khỏi giếng thế do một vài cơ chế tán xạ khác nhau. Dưới tác dụng của trường cuốn trong các nhánh của TPQW các hạt tải được giải phóng khỏi giếng thế có thể di chuyển về phía lõi và đóng góp bổ sung vào sự tăng cường phát xạ  $P_{LE}$  của mẫu TW1.

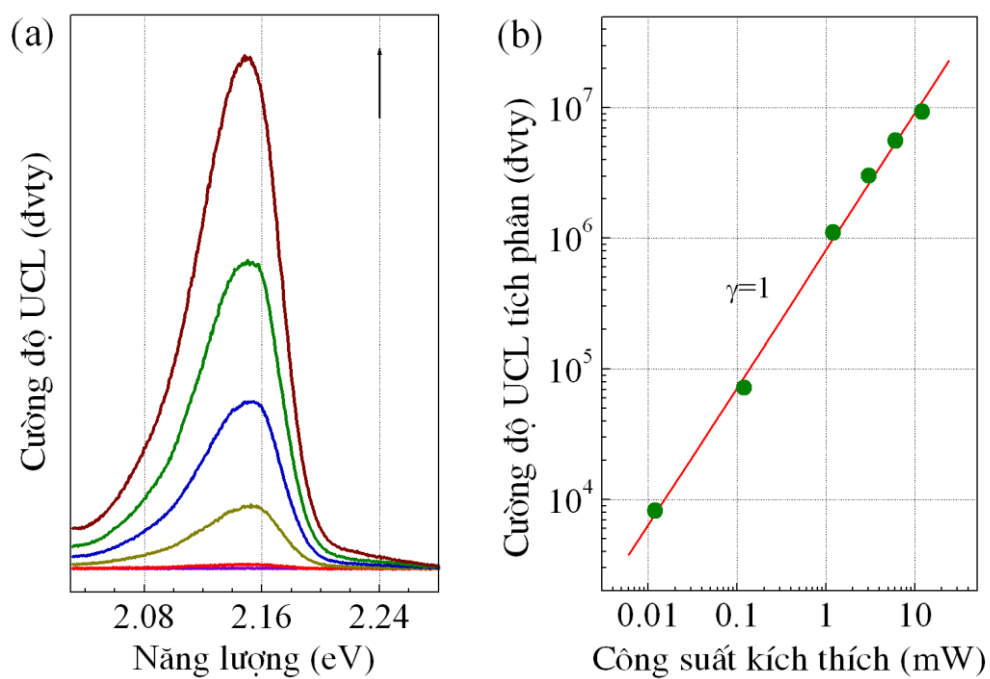
Quan sát chi tiết cho thấy phổ PL của mẫu QW1 tại 120K mở rộng về phía năng lượng cao do sự xuất hiện vai phổ được chỉ ra bằng mũi tên trên Hình 4.23(b). Vai phổ này được qui cho exciton định xứ tại các cực tiểu thế năng gây ra bởi sự mấp mô tại các bề mặt tiếp giáp giếng thế/thành giếng và/hoặc sự bất trật tự trong phân bố các nguyên tố hóa học tại các thành của giếng thế [70].

Độ sâu của giếng thế có ảnh hưởng lớn đến mức độ dập tắt phát xạ  $P_{HE}$  của TPQW tại các nhiệt độ thấp. Hình 4.24 trình bày việc chọn bước sóng kích thích và các phổ huỳnh quang chuyển đổi ngược (UCL) tại 80K của các mẫu TW1 và TW2 có độ sâu giếng thế khác nhau ( $\sim 50$  meV đối với mẫu TW1 và  $\sim 80$  meV đối với mẫu TW2). Như được chỉ ra bằng mũi tên trên Hình 4.24(a) bước sóng kích thích 632,8 nm (1,96 eV) của laser He-Ne đã được sử dụng trong thực nghiệm khảo sát phổ UCL của các giếng thế có độ sâu khác nhau trên các nhánh của TPQW. Đồng thời phổ UCL của các mẫu TW1 và TW2 đã được đo với cùng một công suất kích thích quang. Kết quả nhận được cho thấy so với mẫu TW1 thì độ sâu giếng thế lớn hơn của mẫu TW2 không những cho tỉ số các cường độ phát xạ  $P_{HE}/P_{LE}$  lớn hơn (Hình 4.24(a)) mà còn cho phép nhận được tín hiệu khá mạnh trong chế độ UCL (Hình 4.24(b)).



**Hình 4.24.** (a) Phổ hấp thụ, phổ PL và năng lượng kích thích 1,96 eV của laser He-Ne được sử dụng trong thực nghiệm khảo sát UCL của các mẫu TW1 và TW2; (b) Phổ UCL tại 80K của các mẫu TW1 và TW2 được đo với cùng công suất kích thích.

Để nhận biết cơ chế UCL đối với TPQW, sự phụ thuộc phổ UCL của mẫu TW2 vào công suất kích thích đã được khảo sát tại 80K. Hình 4.25(a) cho thấy tất cả các đỉnh UCL đều có dạng bất đối xứng và vị trí đỉnh dịch dần về phía năng lượng thấp khi tăng công suất kích thích từ 0,012 lên 12 mW. Kết quả làm khớp biểu thức (cường độ UCL)  $\sim$  (công suất kích thích) $^\gamma$  [18, 46] với số liệu thực nghiệm trên Hình 4.25(b) cho giá trị của hệ số tuyến tính  $\gamma$  bằng 1. Do đó có thể kết luận UCL của giếng thế trong TPQW có liên quan với các trạng thái tại các bề mặt tiếp giáp và/hoặc các trạng thái sai hỏng được kích thích nhiệt. Cơ chế UCL này là phù hợp với nguyên nhân gây ra sự thay đổi bất thường cường độ phát xạ của giếng thế trong TPQW theo nhiệt độ đã được phân tích ở trên.



**Hình 4.25.** (a) Sự thay đổi phổ UCL của mẫu TW2 theo công suất kích thích. Mũi tên chỉ chiều tăng của công suất kích thích; (b) Sự phụ thuộc cường độ UCL tích phân của mẫu TW2 vào công suất kích thích.

## Kết luận chương 4

Chương 4 đã trình bày và thảo luận các đặc trưng hấp thụ, PL, PLE và sự phụ thuộc phổ huỳnh quang của các TP CdSe, TP CdSe/CdSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>, TPQW có kích thước khác nhau vào công suất kích thích quang và nhiệt độ. Các kết quả nghiên cứu chính có thể tóm tắt như sau:

1. Phụ thuộc vào đường kính của lõi và các nhánh mà các đặc trưng hấp thụ và PL của TP CdSe biểu hiện rất khác nhau. Các mẫu TP CdSe được khảo sát thuộc về cấu trúc nano giả loại II và có hai đỉnh huỳnh quang. Đỉnh phát xạ tại năng lượng thấp có nguồn gốc từ chuyển dời tái hợp qua các bề mặt tiếp giáp lõi/nhánh, còn đỉnh phát xạ tại năng lượng cao sinh ra do tái hợp phát xạ bên trong lõi. Có thể thay đổi tỉ số cường độ của hai đỉnh phát xạ này bằng cách thay đổi công suất kích thích quang.
2. Sự tái chuẩn hóa vùng cấm đã được quan sát đối với lõi của TP dị chất và TPQW. Mức độ tái chuẩn hóa vùng cấm của lõi phụ thuộc vào chất lượng tinh thể của TP, kích thước lõi và trường cuốn các hạt tải sinh ra trên các nhánh của nó. Dưới tác dụng của trường cuốn sự truyền hiệu suất hạt tải từ các nhánh vào lõi của TP đã cho phép quan sát được đỉnh huỳnh quang do tái hợp phát xạ trong phần nhánh giàu Se giáp lõi, đồng thời là nguyên nhân giảm cường độ phát xạ của giếng thế so với cường độ phát xạ của lõi trong chế độ kích thích quang mạnh.
3. Hiện tượng chống dập tắt huỳnh quang đã được quan sát đối với lõi của TPQW trong khoảng 160-280K do sự hồi phục và/hoặc cấu trúc lại các bề mặt tiếp giáp của lõi khi thay đổi nhiệt độ. Hiện tượng dập tắt huỳnh quang xảy ra đối với giếng thế của TPQW tại các nhiệt độ thấp và được qui cho sự giải phóng một phần hạt tải khỏi giếng thế bởi tán xạ trường áp điện và các cơ chế tán xạ khác. Độ sâu của giếng thế có ảnh hưởng lớn đến mức độ dập tắt đỉnh phát xạ  $P_{HE}$  của TPQW tại các nhiệt độ thấp.

## 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 mà không phải sử dụng axit phosphonic có giá thành cao.
2. Tạo ra cấu trúc nano mới là TPQW với giếng thế và trường cuộn hạt tải trên các nhánh của nó. 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 sáng tỏ bản chất các chuyển dời quang trong TP CdSe: Đỉnh huỳnh quang tại năng lượng thấp sinh ra do tái hợp phát xạ qua bề mặt tiếp giáp lõi/nhánh, còn đỉnh huỳnh quang 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 cuộn góp phần làm tăng mức độ tái chuẩn hóa vùng cấm của lõi TP dị chất và TPQW, đồng thời làm giảm cường độ phát xạ của giếng thế so với lõi khi tăng công suất kích thích quang.
6. Hiện tượng dập tắt huỳnh quang tại các nhiệt độ thấp đã được quan sát đối với giếng thế của TPQW và được qui cho sự giải phóng một phần hạt tải khỏi giếng thế bởi các cơ chế tán xạ hạt tải.

## **KIẾN NGHỊ VỀ NHỮNG NGHIÊN CỨU TIẾP THEO**

Từ các kết quả của luận án chúng tôi kiến nghị ba vấn đề nghiên cứu tiếp theo là:

1. Tạo nguồn phát ánh sáng trắng trên cơ sở cấu trúc TPQW.
2. Tương tác exciton trực tiếp và exciton gián tiếp trong mối liên quan với kích thước, công suất kích thích quang và nhiệt độ.
3. Ứng suất trong các cấu trúc nano dị chất dạng TP.

## DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC CỦA TÁC GIẢ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

1. Nguyen Thi Luyen, Nguyen Xuan Nghia, Pham Thu Nga, Nguyen Van Hung, Nguyen Thi Thuy Lieu, Duong Thi Thuy, and Nguyen Thi Thu Trang (2009), “Synthesis and optical properties of nonspherical CdSe/CdS nanocrystals prepared by a seeded growth approach”, *Tuyển tập các báo cáo tại Hội nghị Vật lý chất rắn và Khoa học vật liệu toàn quốc lần thứ 6*, pp. 663-666.
2. Nguyen Thi Luyen, Nguyen Xuan Nghia, Pham Thu Nga, Nguyen Thi Thuy Lieu (2010), “Effect of temperature on the luminescence properties of tetrapod-shaped CdSe/CdS nanostructures”, *Những tiến bộ trong Quang học, Quang phổ và Ứng dụng VI*, ISSN 1859 - 4271, pp. 548-554 .
3. Nguyen Thi Luyen, Le Ba Hai, Nguyen Xuan Nghia, Pham Thu Nga, and Nguyen Thi Thuy Lieu (2011), ”Effect of reaction temperature and ligand concentration on the shape of CdSe nanocrystals”, *International Journal of Nanotechnology*, 8, pp. 214-226.
4. Nguyen Thi Luyen, Nguyen Huy Hung, Nguyen Xuan Nghia, Nguyen Kien Cuong, Pham Thu Nga, Nguyen Thi Thuy Lieu, Phan The Long (2011), “Phosphine-free synthesis of CdSe nanocrystals in octadecene”, *Proceeding of the 3<sup>rd</sup> International Workshop on Nanotechnology and Application (IWNA)*, pp. 487-490.
5. Nguyen Thi Luyen, Nguyen Xuan Nghia, Nguyen Kien Cuong, Nguyen Thi Thuy Lieu (2012), “Ảnh hưởng của dung dịch tiền chất Selene trioctylphosphine đến quá trình phát triển nano tinh thể bán dẫn”, *Advances in optics photonics spectroscopy and applications VII*, ISSN 1859-4271, pp. 701-705.

6. Nguyen Xuan Nghia, Le Ba Hai, Nguyen Thi Luyen, Pham Thu Nga, Nguyen Thi Thuy Lieu, and The-Long Phan (2012), "Identification of Optical Transitions in Colloidal CdSe Nanotetrapods", *The Journal of Physical Chemistry C*, 116, pp. 25517-25524.
7. Nguyen Thi Luyen, Nguyen Xuan Nghia, Nguyen Kien Cuong, Nguyen Thi Thuy Lieu (2013), "Synthesis and optical properties of CdSe/CdSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> heterostructure nanorods using Oleylamine", *VNU Journal of Science Mathematics-Physics*, 29, pp. 40-47.
8. Nguyễn Thị Luyên, Nguyễn Xuân Nghĩa, Lê Bá Hải (2013), "Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng và ligand đến cấu trúc của chấm lượng tử bán dẫn CdSe", *Tuyển tập các báo cáo tại Hội nghị Vật lý chất rắn và Khoa học vật liệu toàn quốc lần thứ 8*, pp. 241-245.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

### Tiếng Việt

1. Lê Bá Hải (2010), *Chế tạo và nghiên cứu tính chất quang của một số cấu trúc lượng tử trên cơ sở CdSe*, Luận án Tiến sĩ Vật lý, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

### Tiếng Anh

2. Al Salman A., Tortschanoff A., Mohamed M.B., Tonti D., van Mourik F., Chergui M. (2007), "Temperature effects on the spectral properties of colloidal CdSe nanodots, nanorods, and tetrapods", *Appl. Phys. Lett.* 90, pp. 093104(1)-093104(3).
3. Alén B., Fuster D., Muñoz-Matutano G., Martínez-Pastor J., González Y., Canet-Ferrer J. and González L. (2008), "Exciton Gas Compression and Metallic Condensation in a Single Semiconductor Quantum Wire", *Phys. Rev. Lett.* 101, pp. 067405(1)- 067405(4).
4. Alivisatos A.P., Gu W., Larabell C. (2005), "Quantum dots as cellular probes", *Annu. Rev. Biomed. Eng.* 7, pp. 55-76.
5. Allen P.B. and Cardona M. (1983), "Temperature dependence of the direct gap of Si and Ge", *Phys. Rev. B* 27, pp. 4760-4769.
6. Al-Salim N., Young A.G., Tilley R.D., Mc Quillan A.J., Xia J. (2007), "Synthesis CdSeS Nanocrystals in Coordinating and Noncoordinating Solvents: Solvent's Role in Evolution of the Optical and Structural Properties", *Chem. Mater.* 19, pp. 5185-5193.
7. Ambigapathy R., Bar-Joseph I., Oberli D.Y., Haacke S., Brasil M.J., Reinhardt F., Kapon. E. and Deveaud B. (1997), "Coulomb correlation and band gap renormalization at high carrier densities in quantum wires", *Phys. Rev. Lett.* 78, pp. 3579-3582.

8. Bae W.K., Kwak J., Lim J., Lee D., Nam M.K., Char K., Lee C., Lee S. (2010), "Multicolored Light-Emitting Diodes Based on All-Quantum-Dot Multilayer Films Using Layer-by-Layer Assembly Method", *Nano Lett.* 10, pp. 2368-2373.
9. Bae W.K., Padilha L.A., Park Y.S., McDaniel H., Robel I., Pietryga J.M., Klimov V.I. (2013), "Controlled Alloying of the Core–Shell Interface in CdSe/CdS Quantum Dots for Suppression of Auger Recombination", *ACS Nano* 7, pp. 3411-3419.
10. Battaglia D., Blackman B. and Peng X. (2005), "Coupled and Decoupled Dual Quantum Systems in One Semiconductor Nanocrystal", *J. Am. Chem. Soc.* 127, pp. 10889-10897.
11. Blackman B., Battaglia D., Peng X. (2008), "Bright and Water Soluble Near IR-Emitting CdSe/CdTe/ZnSe Type-II/Type-I Nanocrystals, Tuning the Efficiency and Stability by Growth", *Chem. Mater.* 20, pp. 4847-4853.
12. Brokmann X., Messin G., Desbiolles P., Giacobino E., Dahan M., Hermier J.P. (2004), "Colloidal CdSe/ZnS quantum dots as single-photon sources", *New. J. Phys.* 6, pp. 99(1)-99(8).
13. Brovelli S., Bae W.K., Galland C., Giovanella U., Meinardi F. and Klimov V.I. (2014), "Dual-Color Electroluminescence from Dot-in-Bulk Nanocrystals", *Nano Lett.* 14, pp. 486-494.
14. Camacho J., Loa I., Cantarero A., Calderon I.H. (2002), "Temperature dependence of Raman scattering and luminescence of the disordered  $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Se}$  alloy", *Microel. J.* 33, pp. 349-353.
15. Cao Y.C., Wang J. (2004), "One-Pot Synthesis of High-Quality Zinc Blende CdS Nanocrystals", *J. Am. Chem. Soc.* 126, pp. 14336-14337.
16. Carbone L., Kudera S., Carlino E., Wolfgang J.P., Giannini C.,

- Cingolani R. and Manna L. (2005), "Multiple Wurtzite Twinning in CdTe Nanocrystals Induced by Methylphosphonic Acid", *J. Am. Chem. Soc.* 128, pp. 748-755.
17. Carbone L., Nobile C., De Giorgi M., Della S.F., Morello G., Pompa P., Hytch M., Snoeck E., Fiore A., Franchini I., Nadasan M., Silvestre A.F., Chiodo L., Kudera S., Cingolani R., Krahne R., Manna L. (2007), "Synthesis and Micrometer-Scale Assembly of Colloidal CdSe/CdS Nanorods Prepared by a Seeded Growth Approach", *Nano Lett.* 7, pp. 2942-2950.
  18. Chen W., Joly A.G., McCready D.E. (2005), "Upconversion luminescence from CdSe nanoparticles", *J. Chem. Phys.* 122, pp. 224708(1)-224708(4).
  19. Chen X., Lou Y., Samia A.C. and Burda C. (2003), "Coherency Strain Effects on the Optical Response of Core/Shell Heteronanostructures", *Nano Lett.* 3, pp. 799-803.
  20. Chin P.T.K., De Mello Donega C., Van Bavel S.S., Meskers S.C.J., Sommerdijk N.A.J.M., Janssen R.A.J. (2007), "Highly luminescent CdTe/CdSe colloidal heteronanocrystals with temperature-dependent emission color", *J. Am. Chem. Soc.* 129, pp. 14880-14886.
  21. Chiu Y.S., Ya M.H., Su W.S. and Chen Y.F. (2002), "Properties of photoluminescence in type-II GaAsSb/GaAs multiple quantum wells", *J. Appl. Phys.* 92, pp. 5810-5813.
  22. Dai Q., Wang Y., Zang Y., Li X., Li R., Zou B., Seo J.T., Wang Y., Liu M., Yu W.W. (2009), "Stability Study of PbSe Semiconductor Nanocrystals over Concentration, Size, Atmosphere, and Light Exposure", *Langm.* 25, pp. 12320-12324.
  23. Dalgarno P.A., Ediger M., Gerardot B.D., Smith J.M., Seidl S.,

- Kroner M., Karrai K., Petroff P.M., Govorov A.O. and Warburton R.J. (2008), "Optically Induced Hybridization of a Quantum Dot State with a Filled Continuum", *Phys. Rev. Lett.* 100, pp. 176801(1)-176801(4).
24. Dallari W., Abbusco M.S., Zanella M., Marras S., Manna L., Diaspro A. and Allione M. (2012), "Light-Induced Inhibition of Photoluminescence Emission of Core/ Shell Semiconductor Nanorods and Its Application for Optical Data Storage", *J. Phys. Chem. C* 116, pp. 25576-25580.
  25. Dang C., Lee. J., Breen C., Steckel J.S., Coe-Sullivan S., Nurmikko A. (2012), "Red, green and blue lasing enabled by single-exciton gain in colloidal quantum dot films", *Nat. Nanotechnol.* 7, pp. 335-339.
  26. De Mello Donega C. (2010), "Formation of nanoscale spatially indirect excitons: Evolution of the type-II optical character of CdTe/CdSe heteronanocrystals", *Phys. Rev. B* 81, pp. 165303(1)-165303(20).
  27. Deka S., Quarta A., Lupo M.G., Falqui A., Boninelli S., Giannini C., Morello G., Giorgi D.M., Lanzani G., Spinella C., Cingolani R., Pellegrino T. and Manna L. (2009), "CdSe/CdS/ZnS Double Shell Nanorods with High Photoluminescence Efficiency and Their Exploitation As Biolabeling Probes", *J. Am. Chem. Soc.* 131, pp. 2948-2958.
  28. Deng Z., Cao L., Tang F., Zou B. (2005), "A New Route to Zinc Blende CdSe Nanocrystals: Mechanism and Synthesis", *J. Phys. Chem. B* 109, pp. 16671-16675.
  29. Deng Z., Tong L., Flores M., Lin S., Cheng J.X., Yan H. and Liu Y. (2011), "High-Quality Manganese-Doped Zinc Sulfide Quantum

- Rods with Tunable Dual-Color and Multiphoton Emissions", *J. Am. Chem. Soc.* 133, pp. 5389-5396.
30. Dubertret B., Skourides P., Norris D.J., Noireaux V., Brivanlou A.H., Libchaber A. (2002), "In Vivo Imaging of Quantum Dots Encapsulated in Phospholipid Micelles", *Sci.* 298, pp. 1759-1762.
  31. Embden J.V., Mulvaney P. (2005), "Nucleation and Growth of CdSe Nanocrystals in a Binary Ligand System", *Langm.* 21, pp. 10226-10233.
  32. Fiore A., Mastria R., Lupo M.G., Lanzani G., Giannini C., Carlino E., Morello G., Giorgi M.D., Li Y., Cingolani R. and Manna L. (2009), "Tetrapod-Shaped Colloidal Nanocrystals of II VI Semiconductors Prepared by Seeded Growth", *J. Am. Chem. Soc.* 131, pp. 2274-2282.
  33. Galland C., Brovelli S., Bae W.K., Padilha L.A., Meinardi F., Klimov V.I. (2013), "Dynamic Hole Blockade Yields Two-Color Quantum and Classical Light from Dot-in-Bulk Nanocrystals", *Nano Lett.* 13, pp. 321-328.
  34. G  linas G., Lanacer A., Leonelli R., Masut R.A. and Poole P.J. (2010), "Carrier thermal escape in families of InAs/InP self-assembled quantum dots", *Phys. Rev. B* 81, pp. 235426(1)-235426(7).
  35. Ghanassi M., Schanne-Klein M.C., Hache F., Ekimov A.I., Ricard D. and Flytzanis C. 1993, "Time-resolved measurements of carrier recombination in experimental semiconductor-doped glasses: Confirmation of the role of Auger recombination", *Appl. Phys. Lett.* 62, pp. 78-80.
  36. Han L., Qin D., Jiang X., Liu Y., Wang L., Chen J., Cao Y. (2006), "Synthesis of High Quality Zinc Blende CdSe Nanocrystals and Their

- Application in Hybrid Solar Cells”, *Nanotechnol.* 17, pp. 4736-4742.
37. Heitz R., Guffarth F., Mukhametzhanov I., Grundmann M., Madhukar A. and Bimberg D. (2000), “Many-body effects on the optical spectra of InAs/GaAs quantum dots”, *Phys. Rev. B* 62, pp. 16881-16885.
  38. Houtepen A.J. (2007), *Charge injection and transport in quantum confined and disordered systems*, PhD Thesis, Utrecht University, Netherlands, pp. 97-98.
  39. Hu J., Li L.S., Yang W., Manna L., Wang L.W., Alivisatos A.P. (2001), "Linearly polarized emission from colloidal semiconductor quantum rods", *Sci.* 292, pp. 2060-2063.
  40. Huang J., Kovalenko M.V., Talapin D.V. (2010), “Alkyl Chains of Surface Ligands Affect Polytypism of CdSe Nanocrystals and Play an Important Role in the Synthesis of Anisotropic Nanoheterostructures”, *J. Am. Chem. Soc.* 132, pp. 15866-15868.
  41. Ivanov S.A., Piryatinski A., Nanda J., Tretiak S., Zavadil K.R., Wallace W.O., Werder D., Klimov V.I. (2007), "Type-II core/shell CdS/ZnSe nanocrystals: synthesis, electronic structures, and spectroscopic properties", *J. Am. Chem. Soc.* 129, pp. 11708-11719.
  42. Jasieniak J., Bullen C., Embden J.V., Mulvaney P. (2005), “Phosphine-Free Synthesis of CdSe Nanocrystals”, *J. Phys. Chem. B* 109, pp. 20665-20668.
  43. Jennifer A., Hollingsworth J.A. (2013), “Heterostructuring Nanocrystal Quantum Dots Toward Intentional Suppression of Blinking and Auger Recombination”, *Chem. Mater.* 25, pp. 1318-1331.
  44. Jiang Z.J., Kelley D.F. (2011), “Surface Charge and Piezoelectric Fields Control Auger Recombination in Semiconductor

Nanocrystals”, *Nano Lett.* 11, pp. 4067-4073.

45. Jing P., Zheng J., Ikezawa M., Liu X., Shaozhe L, Kong X., Zhao J. and Masumoto Y. (2009), "Temperature-Dependent Photoluminescence of CdSe-Core CdS/CdZnS/ZnS-Multishell Quantum Dots", *J. Phys. Chem. C* 113, pp. 13545-13550.
46. Joly A.G., Chen W., McCready D.E., Malm J.O., Bovin J.O. (2005), "Upconversion Luminescence of CdTe Nanoparticles", *Phys. Rev. B* 71, pp. 165304(1)-165304(9).
47. Kirsanova M., Nemchikov A., Hewa-Kasakarage N.N., Schmall N., Zamkov M. (2009), "Synthesis of ZnSe/CdS/ZnSe Nanobells Showing Photoinduced Charge Separation", *Chem. Mater.* 21, pp. 4305-4309.
48. Kleemans N.A.J.M., Van Bree J., Govorov A.O., Keizer J.G., Hamhuis G.J., Otzel R.N., Yu A., Silov. and Koenraad P.M. (2010), "Many-body exciton states in self-assembled quantum dots coupled to a Fermi sea", *Nat. Phys.* 6, pp. 534-538.
49. Kleinman D.A. and Miller R.C. (1985), "Band-gap renormalization in semiconductor quantum wells containing carriers", *Phys. Rev. B* 32, pp. 2266-2272.
50. Klimov V.I, Bolivar P.H. and Kurz H. (1996), "Ultrafast carrier dynamics in semiconductor quantum dots", *Phys. Rev. B* 53, pp. 1463-1467.
51. Klimov V.I. and McBranch D.W. (1997), "Auger-process-induced charge separation in semiconductor nanocrystals", *Phys. Rev. B* 55, pp. 13173-13179.
52. Klimov V.I., Mikhailovsky A.A., Xu S., Malko A., Hollingsworth J.

- A., Leatherdale C.A., Eisler H.J., Bawendi M.G. (2000), "Optical gain and stimulated emission in nanocrystal quantum dots", *Sci.* 290, pp. 314-317.
53. Larsson M., Elfving A., Holtz P.O., Hansson G.V. and Ni W.X. (2003), "Spatially direct and indirect transitions observed for Si/Ge quantum dots", *Appl. Phys. Lett.* 82, pp. 4785-4787.
  54. Le Ru E.C., Fack J. and Murray R. (2003), "Temperature and excitation density dependence of the photoluminescence from annealed InAs/GaAs quantum dots", *Phys. Rev. B* 67, pp. 245318(1)-245318(12).
  55. Li J., Wang L.W. (2003), "Shape Effects on Electronic States of Nanocrystals", *Nano Lett.* 3, pp. 1357-1363.
  56. Li J.J., Yin L., Johnson S.R., Skromme B.J., Wang S. (2012), "Photoluminescence studies of type-II CdSe/CdTe superlattices", *Appl. Phys. Lett.* 101, pp. 061915(1)-061915(4).
  57. Li S., Yang G.W (2010), "Phase Transition of II-VI Semiconductor Nanocrystals", *J. Phys. Chem. C* 114, pp. 15054-15060.
  58. Lim J., Bae W.K., Park K.U., Borg L.Z., Zentel R., Lee S. and Char K. (2013), "Controlled Synthesis of CdSe Tetrapods with High Morphological Uniformity by the Persistent Kinetic Growth and the Halide-Mediated Phase Transformation", *Chem. Mater.* 25, pp. 1443-1449.
  59. Lin C.M., Chen Y.F. (2004), "Properties of photoluminescence in type-II ZnMnSe/ZnSeTe multiple quantum wells", *Appl. Phys. Lett.* 85, pp. 2544-2546.
  60. Liptay T.J., Marshall L.F., Rao P.S., Ram R.J., Bawendi M.G. (2007), "Anomalous Stokes shift in CdSe nanocrystals", *Phys. Rev. B* 76, pp.

155314(1)-155314(7).

61. Liu L., Zhuang Z., Xie T., Wang Y.G., Li J., Peng Q., Li Y. (2009), "Shape Control of CdSe Nanocrystals with Zinc Blende Structure" *J. Am. Chem. Soc.* 131, pp. 16423-16429.
62. Liu W., Wang N., Wang R., Kumar S., Duesberg G.S., Zhang H., Sun K. (2011), "Atom-resolved evidence of anisotropic growth in ZnS nanotetrapods", *Nano Lett.* 11, pp. 2983-2988.
63. Lu L., Chen D., Zhao G., Ren X. and Guo G. (2010), "Temperature and Excitation Wavelength Dependence of Surface-Plasmon-Mediated Emission from CdSe Nanocrystals", *J. Phys. Chem. C* 114, pp. 18435-18438.
64. Luan W., Yang H., Tu S.T., Wang Z. (2007), "Open-to-air synthesis of monodisperse CdSe nanocrystals via microfluidic reaction and its kinetics", *Nanotechnol.* 18, pp.175603-175608.
65. Luo Y., Wang L.W. (2009), "Electronic Structures of the CdSe/CdS Core-Shell Nanorods", *ACS Nano* 4, pp. 91-98.
66. Lupo M.G., Della Sala F., Carbone L., Zavelani-Rossi M., Fiore A., Lüer, L., Polli D., Cingolani R., Manna L., Lanzani G. (2008), "Ultrafast Electron-Hole Dynamics in Core/Shell CdSe/CdS Dot/Rod Nanocrystals", *Nano Lett.* 8, pp. 4582-4587.
67. Lutich A.A., Mauser C., Da Como E., Huang J., Vaneski A., Talapin D.V., Rogach A.L., Feldmann J. (2010), "Multiexcitonic Dual Emission in CdSe/CdS Tetrapods and Nanorods", *Nano Lett.* 10, pp. 4646-4652.
68. Mahler B., Lequeux N., Dubertret B. (2010), "Ligand-Controlled Polytypism of Thick-Shell CdSe/CdS Nanocrystals", *J. Am. Chem. Soc.* 132, pp. 953-959.

69. Maikov G.I., Vaxenburg R., Sashchiuk A., Lifshitz E. (2010), "Composition-Tunable Optical Properties of Colloidal IV-VI Quantum Dots, Composed of Core/Shell Heterostructures with Alloy Components", *ACS Nano* 4, pp. 6547-6556.
70. Makino T., Tamura K., Chia C.H., Segawa Y., Kawasaki M., Ohtomo A., Koinuma H. (2003), "Temperature quenching of exciton luminescence intensity in ZnO/(Mg,Zn)O multiple quantum wells", *J. Appl. Phys.* 93, pp. 5929-5933.
71. Malkmus S., Kudera S., Manna L., Parak W.J., Braun M.J. (2006), "Electron-Hole Dynamics in CdTe Tetrapods", *J. Phys. Chem. B* 110, pp. 17334-17338.
72. Manna L., Scher E.C., Alivisatos A.P. (2000), "Synthesis of soluble and processable rod, arrow, teardrop, and tetrapod-shaped CdSe nanocrystals", *J. Am. Chem. Soc.* 122, pp. 12700-12706.
73. Manna L., Scher E.C. and Alivisatos A.P. (2002), "Shape Control of Colloidal Semiconductor Nanocrystals", *J. Clust. Sci.* 13, pp. 521-532.
74. Manna L., Milliron D.J., Meisel A., Scher E.C., Alivisatos A.P. (2003), "Controlled growth of tetrapod-branched inorganic nanocrystals", *Nat. Mater.* 2, pp. 382-385.
75. Manna L., Wang L.W., Cingolani R., Alivisatos A.P. (2005), "First-Principles Modeling of Unpassivated and Surfactant-Passivated Bulk Facets of Wurtzite CdSe: A Model System for Studying the Anisotropic Growth of CdSe Nanocrystals", *J. Phys. Chem. B* 109, pp. 6183-6192.
76. McLaurin E.J., Bradshaw L.R., Gamelin D.R. (2013), "Dual-Emitting Nanoscale Temperature Sensors", *Chem. Mater.* 25, pp. 1283-1292.

77. Milliron D.J., Hughes S.M., Cui Y., Manna L., Li J., Wang L.W., Alivisatos A.P. (2004), "Colloidal nanocrystal heterostructures with linear and branched topology", *Nat.* 430, pp. 190-195.
78. Mohamed M.B., Tonti D., Salman A.A., Chergui M. (2005), "Chemical Synthesis and Optical Properties of Size-Selected CdSe Tetrapod-Shaped Nanocrystals", *Chem. Phys. Chem.* 6, pp. 2505-2507.
79. Moreels I., Fritzinger B., Martins J.C., Hens Z.J. (2008), "Surface chemistry of colloidal PbSe nanocrystals", *J. Am. Chem. Soc.* 130, pp. 15081-15086.
80. Morello G., De Giorgi M., Kudera S., Manna L., Cingolani R., Anni M.J. (2007), "Temperature and Size Dependence of Nonradiative Relaxation and Exciton-Phonon Coupling in Colloidal CdTe Quantum Dots", *J. Phys. Chem. C* 111, pp. 5846-5849.
81. Morello G., Della Sala F., Carbone L., Manna L., Cingolani R., De Giorgi M. (2010), "Evidence for an internal field in CdSe/CdS nanorods by time resolved and single rod experiments", *Superlat. Microstr.* 47, pp. 174-177.
82. Morello G., Fiore A., Mastria R., Falqui A., Genovese A., Arianna Cretì A., Lomascolo M., Franchini I.R., Manna L., Sala F.D., Cingolani R. and Giorgi M.D. (2011), "Temperature and Size Dependence of the Optical Properties of Tetrapod-Shaped Colloidal Nanocrystals Exhibiting Type-II Transitions", *J. Phys. Chem. C* 115, pp. 18094-18104.
83. Murray C.B., Norris D.J., Bawendi M.G. (1993), "Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E=Sulfur, Selenium, Tellurium) Semiconductor Nanocrystallites", *J. Am. Chem.*

Soc. 115, pp. 8706-8715.

84. Nag A., Chakraborty S., Sarma D.D. (2008), "To Dope  $\text{Mn}^{2+}$  in a Semiconducting Nanocrystal", *J. Am. Chem. Soc.* 130, pp. 10605-10611.
85. Nag A., Hazarika A., Shanavas K.V., Sharma S., Dasgupta I. and Sarma D.D. (2011), "Crystal Structure Engineering by Fine-Tuning the Surface Energy: The Case of CdE (E = S/Se) Nanocrystals", *J. Phys. Chem. Lett.* 2, pp. 706-712.
86. Narayanaswamy A., Feiner L., Meijerink A. and Van der Zaag P. (2009), "The Effect of Temperature and Dot Size on the Spectral Properties of Colloidal InP/ZnS Core-Shell Quantum Dots", *ACS Nano* 3, pp. 2539-2546.
87. Niu J.Z., Shen H., Zhou C., Xu W., Li X., Wang H., Lou S., Du Z., Li L.S. (2010), "Controlled Synthesis of High Quality Type-II/Type-I CdS/ZnSe/ZnS Core/Shell1/Shell2 Nanocrystals", *Dalt. Trans.* 39, pp. 3308-3314.
88. Nowak A.K., Gallardo E., Van der Meulen H.P., Calleja J.M., Ripalda J.M., Gonzalez L., Gonzalez Y. (2011), "Band-gap renormalization in  $\text{InP/Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$  quantum dots", *Phys. Rev. B* 83, pp. 245447(1)-245447(5).
89. Oh S.J., Berry N.E., Choi J.H., Gaulding E.A., Paik T., Hong S.H., Murray C.B. and Kagan C.R. (2013), "Stoichiometric Control of Lead Chalcogenide Nanocrystal Solids to Enhance Their Electronic and Optoelectronic Device Performance", *ACS Nano* 7, pp. 2413-2421.
90. Olkhovets A., Hsu R.C., Lipovskii A. and Wise F.W. (1998), "Size-dependent temperature variation of the energy gap in a semiconductor quantum dot", *Phys. Rev. Lett.* 81, pp. 3539-3542.

91. Oron D., Aharoni A., Kazes M., Banin U. (2007), "Multiexcitons in type-II colloidal semiconductor nanocrystals", *Phys. Rev. B* 75, pp. 035330(1)-035330(8).
92. Pang Q., Zhao L., Cai Y., Nguyen D.P., Regnault N., Wang N., Yang S., Ge W., Ferreira R., Bastard G., Wang J. (2005), "CdSe Nanotetrapods: Controllable Synthesis, Structure Analysis, and Electronic and Optical Properties", *Chem. Mater.* 17, pp. 5263-5267.
93. Park S.H. and Cho Y.H. (2011), "Strain and piezoelectric potential effects on optical properties in CdSe/CdS core/shell quantum dots", *J. Appl. Phys.* 109, pp. 113103(1)-113103(4).
94. Peng X., Manna L., Yang W., Wickham J., Scher E., Kadavanich A., Alivisatos A.P. (2000), "Shape control of CdSe nanocrystals", *Nat.* 404, pp. 59-61.
95. Peng X. (2003), "Mechanisms for the Shape-Control and Shape-Evolution of colloidal Semiconductors Nanocrystals", *Adv. Mater.* 15, pp. 459-463.
96. Peng Z.A., Peng X. (2001), "Mechanisms of the Shape Evolution of CdSe Nanocrystals", *J. Am. Chem. Soc.* 123, pp. 1389-1395.
97. Peng Z.A. and Peng X. (2002), "Nearly Monodisperse and Shape Controlled CdSe Nanocrystals via Alternative Routes: Nucleation and Growth", *J. Am. Chem. Soc.* 124, pp. 3343-3353.
98. Pinczuk A., Shah J., Störmer H.L, Miller R.C., Gossard A.C., Wiegmann W. (1984), "Investigation of optical processes in a semiconductor 2D electron plasma", *Surf. Sci.* 142, pp. 492-497.
99. Qu L., Peng Z.A., Peng X. (2001), "Alternative Routes toward High Quality CdSe Nanocrystals", *Nano Lett.* 1, pp. 333-337.

100. Quyang J., Kuijper J., Brot S., Kingston D., Wu X., Leek D.M., Hu M.Z., Ripmeester J.A., Yu K. (2009), "Photoluminescent Colloidal CdS Nanocrystals with High Quality via Noninjection One-Pot Synthesis in 1-Octadecene", *J. Phys. Chem. C* 113, pp. 7579-7593.
101. Rempel J.Y., Trout B.L., Bawendi M.G., Jensen K.F. (2006), "Density functional theory study of ligand binding on CdSe (0001), (0001), and (1120) single crystal relaxed and reconstructed surfaces: implications for nanocrystalline growth", *J. Phys. Chem. B* 110, pp. 18007-18006.
102. Rice K.P, Saunders A.E. and Stoykovich M.P. (2013), "Seed-Mediated Growth of Shape-Controlled Wurtzite CdSe Nanocrystals: Platelets, Cubes, and Rods", *J. Am. Chem. Soc.* 135, pp. 6669-6676.
103. Rizzo A., Nobile C., Mazzeo M., Giorgi M.D., Fiore A., Carbone L., Cingolani R., Manna L. and Gigli G. (2009), "Polarized light emitting diode by long-range nanorod self-assembling on a water surface", *ACS Nano*, 3, pp. 1506-1512.
104. Romanov A.E., Pompe W., Mathis S., Beltz G.E., Speck I.S. (1999), "Threading dislocation reduction in strained layers", *J. Appl. Phys.* 85, pp. 182-192.
105. Rossi F. and Molinari E. (1996), "Coulomb-Induced Suppression of Band-Edge Singularities in the Optical Spectra of Realistic Quantum-Wire Structures", *Phys. Rev. Lett.* 76, pp. 3642-3645.
106. Sanguinetti S., Henini M., Alessi M.G., Capizzi M., Frigeri P. and Franchi S. (1999), "Carrier thermal escape and retrapping in self-assembled quantum dots", *Phys. Rev. B* 60, pp. 8276-8283.
107. Schmitt-Rink S., Ell C., Koch S.W., Schmidt H.E., Haug H. (1984), "Subband-level renormalization and absorptive optical bistability in

- semiconductor multiple quantum well structures", *Soli. Sta. Commun.* 52, pp. 123-125.
108. Shanavas K.V. and Sharma S.M. (2012), "First-Principles Study of the Effect of Organic Ligands on the Crystal Structure of CdS Nanoparticles", *J. Phys. Chem. C* 116, pp. 6507-6511.
  109. She C., Demortière A., Shevchenko E.V., Pelton M. (2011), "Using Shape to Control Photoluminescence from CdSe/CdS Core/Shell Nanorods", *J. Phys. Chem. Lett.* 2, pp. 1469-1475.
  110. Smith A.M., Mohs A.M., Nie S. (2009), "Tuning the optical and electronic properties of colloidal nanocrystals by lattice strain", *Nat. Nanotechnol.* 4, pp. 56-63.
  111. Soni U., Pal A., Singh S., Mittal M., Yadav S., Elangovan E. and Sapra S. (2014), "Simultaneous Type-I/Type-II Emission from CdSe/CdS/ZnSe Nano-Heterostructures", *ACS Nano* 8, pp. 113-123.
  112. Steiner D., Dorfs D., Banin U., Della S.F., Manna L., Millo O. 2008, "Determination of Band Offsets in Heterostructured Colloidal Nanorods Using Scanning Tunneling Spectroscopy", *Nano Lett.* 8, 2954-2958.
  113. Stouwdam J.W., Shan J., Van Veggel F.C.J.M., Pattantyus-Abraham A.G., Young J.F., Raudsepp M. (2007), "Photo-stability of Colloidal PbSe and PbSe/PbS Core/shell Nanocrystals in Solution and in the Solid State", *J. Phys. Chem. C* 111, pp. 1086-1092.
  114. Talapin D.V., Koeppel R., Gtzinger S., Kornowski A., Lupton J.M., Rogach A.L., Benson O., Feldmann J., Weller H. (2003), "Highly Emissive Colloidal CdSe/CdS Heterostructures of Mixed Dimensionality", *Nano Lett.* 3, pp. 1677-1681.
  115. Talapin D.V., Nelson J.H., Shevchenko E.V., Aloni S., Sadtler B. and

- Alivisatos A.P. (2007), "Seeded Growth of Highly Luminescent CdSe/CdS Nanoheterostructures with Rod and Tetrapod Morphologies", *Nano Lett.* 7, pp. 2951-2959.
116. Tari D., Giorgi M.D., Sala F.D, Carbone L., Krahne R., Manna L., Cingolani C. (2005), "Optical Properties of Tetrapod-Shaped CdTe Nanocrystals", *Appl. Phys. Lett.* 87, pp. 224101(1)-224101(3).
  117. Teich-McGoldrick S.L., Bellanger M., Caussanel M., Tsetseris L., Pantelides S.T., Glotzer S.C. and Schrimpf R.D. (2009), "Design Considerations for CdTe Nanotetrapods as Electronic Devices", *Nano Lett.* 9, pp. 6383-6388.
  118. Tränkle G., Leier H., Forchel A., Haug H., Ell C. and Weimann G. (1987), "Dimensionality dependence of the band-gap renormalization in two- and three-dimensional electron-hole plasmas in GaAs", *Phys. Rev. Lett.* 58, pp. 419-422.
  119. Valerini D., Creti A., Lomascolo M., Manna L., Cingolani R., Anni M. (2005), "Temperature dependence of the photoluminescence properties of colloidal CdSe/ZnS core/shell quantum dots embedded in a polystyrene matrix", *Phys. Rev. B* 71, pp. 235409(1)-235409(6).
  120. Varshni Y.P. (1967), "Temperature dependence of the energy gap in semiconductors", *Physic. E* 34, pp. 149-154.
  121. Wang C.H., Chen T.T., Tan K.W., Chen Y.F., Cheng C.T., Chou P.T.J. (2006), "Photoluminescence properties of CdTe/CdSe core-shell type-II quantum dots", *J. Appl. Phys.* 99, pp. 123521(1)-123521(4).
  122. Wang Q., Pan D., Jiang S., Ji X., An L. and Jiang B. (2006) 'Solvothermal route to size- and shape-controlled CdSe and CdTe nanocrystals', *J. Cryst. Grow.* 286, pp. 83-90.

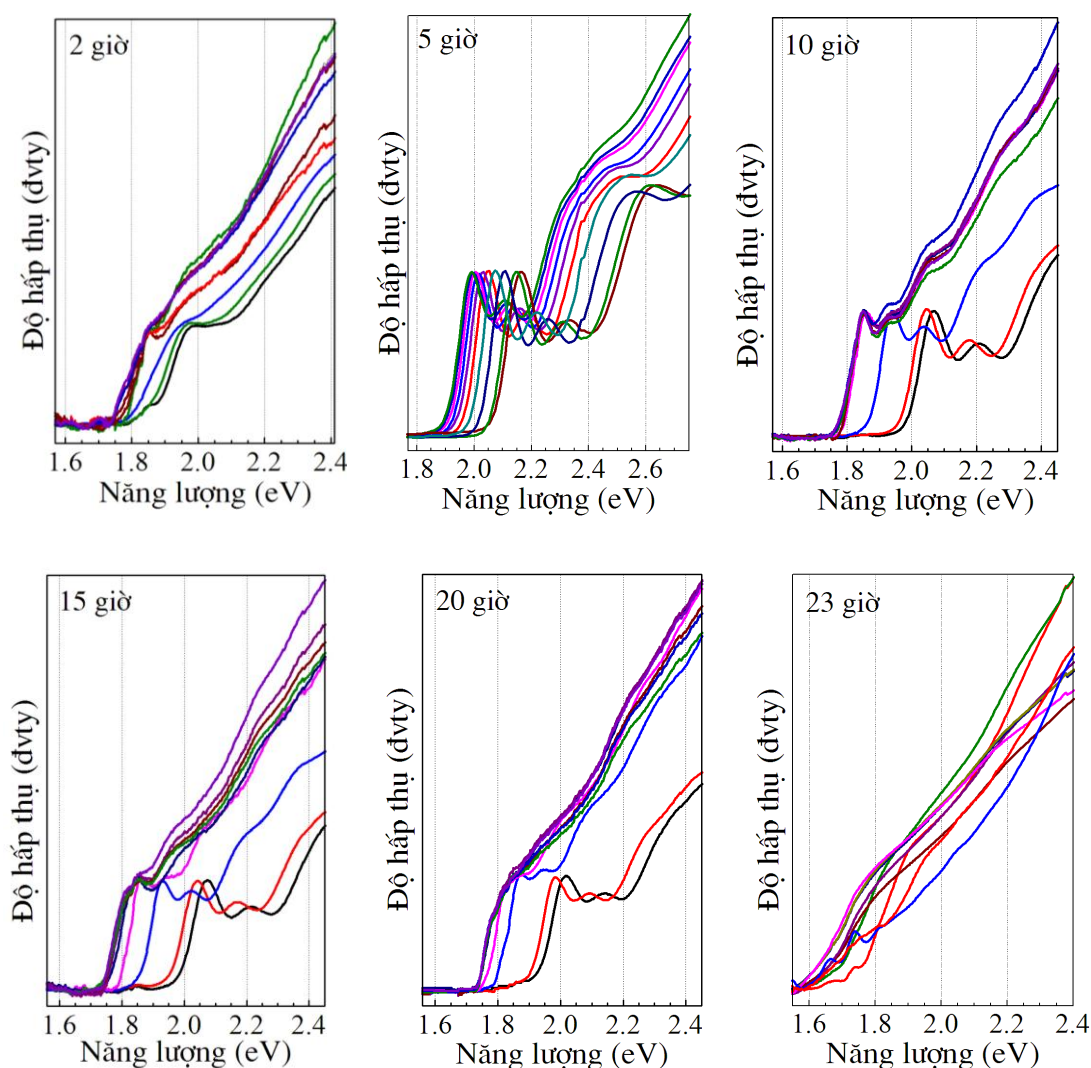
123. Wegscheider W., Pfeiffer L.N., Dignam M.M., Pinczuk A., West K.W., McCall S.L. and Hull. R. (1993), "Lasing from excitons in quantum wires", *Phys. Rev. Lett.* 71, pp. 4071-4074.
124. Wen X., Davis J.A., Dao L.V., Hannaford P., Coleman V.A., Tan H.H., Jagadish C., Koike K., Sasa S., Inoue M. and Yano M. (2007), "Temperature dependent photoluminescence in oxygen ion implanted and rapid thermally annealed ZnO/ZnMgO multiple quantum wells", *Appl. Phys. Lett.* 90, pp. 221914(1)-221914(3).
125. Wen X., Sitt A., Yu P., Toh Y. and Tang J. (2012), "Temperature dependent spectral properties of type-I and quasi type-II CdSe/CdS dot-in-rod nanocrystals", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14, pp. 3505-3512.
126. Wu W.Y., Li M., Lian J., Wu X., Yeow E.K.L., Jhon M. and Chan Y. (2014), "Efficient Color-Tunable Multiexcitonic Dual Wavelength Emission from Type II Semiconductor Tetrapods", *ACS Nano* 8 , pp. 9349-9357.
127. Wuister S.F., Van Houselt A., De Mello Donega C., Vanmaekelbergh D., Meijerink A. (2004), "Temperature Antiquenching of the Luminescence from Capped CdSe Quantum Dots", *Angew. Chem. Int. Ed.* 43, pp. 3029-3035.
128. Yang W., Lowe-Webb R.R., Lee H. and Sercel P.C. (1997), "Effect of carrier emission and retrapping on luminescence time decays in InAs/GaAs quantum dots", *Phys. Rev. B* 56, pp. 13314-13320.
129. Ye J.D., Gu S.L., Zhu S.M., Liu S.M., Zheng Y.D., Zhang R. and Shi Y. (2005), "Fermi-level band filling and band-gap renormalization in Ga-doped ZnO", *Appl. Phys. Lett.* 86, pp. 192111(1)-192111(4).
130. Yeh Y., Lu Z.W., Froyen S., Zung A. (1992), "Zinc Blende-Wurtzite

- Polytypism in Semiconductor”, *Phys. Rev. B* 46, pp. 10086-10097.
131. Yin Y., Alivisatos A.P. (2005), "Colloidal nanocrystal synthesis and the organic-inorganic interface", *Nat.* 437, pp. 664-670.
  132. Yoo J., Dang L.S., Chon B., Joo T., Yi G.C. (2012), “Exciton Scattering Mechanism in a Single Semiconducting MgZnO Nanorod”, *Nano Lett.* 12, pp. 556-561.
  133. Yu W.W., Peng X. (2002), “Formation of High-Quality CdS and Other II-VI Semiconductor Nanocrystals in Noncoordinating Solvents: Tunable Reactivity of Monomers”, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41, pp. 2368-2371.
  134. Yu W.W., Wang Y.A., Peng X. (2003), “Formation and Stability of Size, Shape, and Structure-Controlled CdTe Nanocrystals: Ligand Effects on Monomers and Nanocrystals”, *Chem. Mater.* 15, pp. 4300-4308.
  135. Zhu H., Song N., Lian T. (2011), "Wave Function Engineering for Ultrafast Charge Separation and Slow Charge Recombination in Type II Core/Shell Quantum Dots", *J. Am. Chem. Soc.* 133, pp. 8762-8771.

## PHỤ LỤC

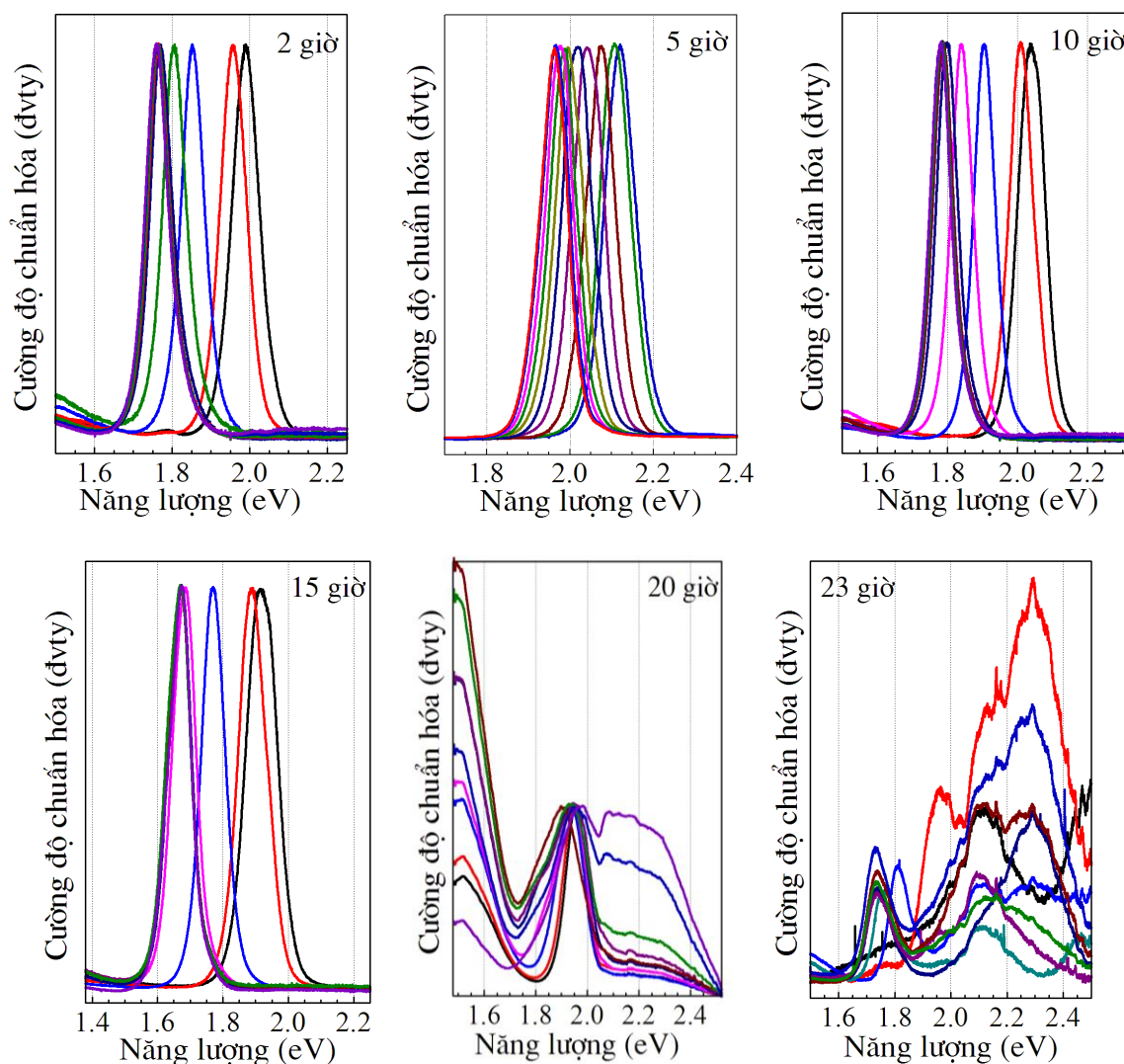
### 1. Lựa chọn thời gian chế tạo dung dịch tiền chất ODE-Se

Lõi ZB-CdSe được chế tạo trong hệ phản ứng ODE-OA. Dung dịch tiền chất ODE-Se được chế tạo tại 180°C trong các khoảng thời gian khác nhau là 2, 5, 10, 15, 20 và 23 giờ. Hình P.1 trình bày kết quả khảo sát đặc trưng hấp thụ của các hệ mẫu NC CdSe nhận được tại 280°C khi sử dụng các dung dịch tiền chất ODE-Se có thời gian chế tạo khác nhau.



**Hình P.1.** Phổ hấp thụ của các hệ mẫu NC CdSe được chế tạo tại 280°C trong thời gian phản ứng 0,5-180 phút và  $[OA]=0,05$  M. Thời gian chế tạo dung dịch tiền chất ODE-Se được chỉ ra trên mỗi đồ thị.

Hình P.2 trình bày kết quả khảo sát phổ PL của các hệ mẫu NC CdSe nhận được tại 280°C khi sử dụng các dung dịch tiền chất ODE-Se có thời gian chế tạo khác nhau.



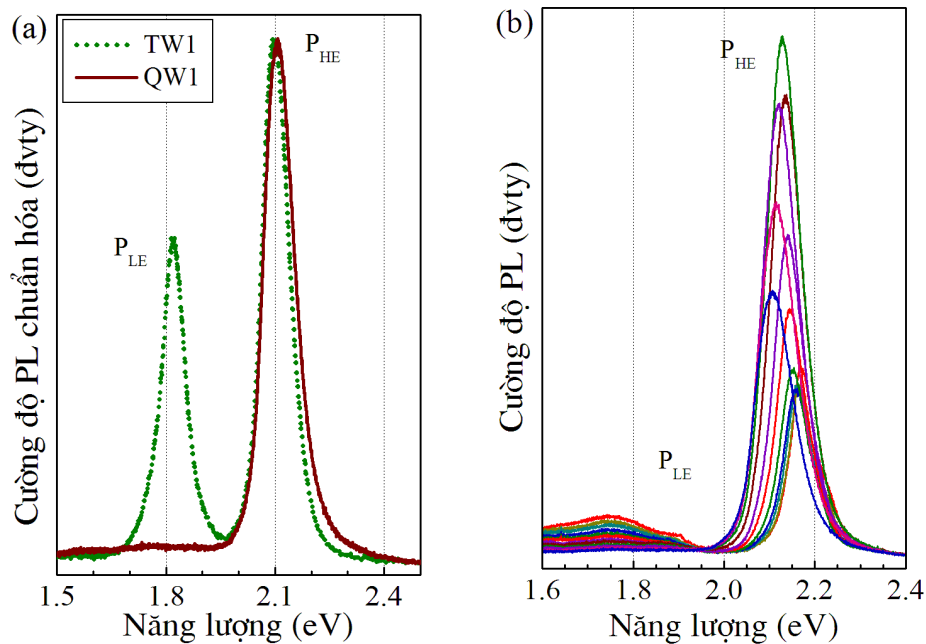
**Hình P.2.** Phổ PL của các hệ mẫu NC CdSe được chế tạo tại 280°C trong thời gian phản ứng 0,5-180 phút và  $[OA]=0,05$  M. Thời gian chế tạo dung dịch tiền chất ODE-Se được chỉ ra trên mỗi đồ thị.

Kết quả so sánh cho thấy NC CdSe được chế tạo với dung dịch tiền chất ODE-Se 5 giờ có các đặc trưng hấp thụ và PL tốt nhất. Vì vậy dung dịch tiền chất ODE-Se 5 giờ đã được lựa chọn để nghiên cứu chế tạo lõi của các TP dị chất.

## 2. Tạo mẫu QW1

Mẫu QW1 được tạo ra bằng cách rung siêu âm mẫu TW1 phân tán trong toluene. Sau đó rửa sạch dịch chứa mẫu lên bề mặt lam kính đặt nghiêng. Bằng cách này có thể tạo ra miền mẫu chứa chủ yếu các nhánh của TPQW.

Hình P.3(a) so sánh phổ PL của mẫu QW1 và TW1. Sự tách các nhánh của TPQW khỏi lõi CdSe đã làm biến mất gần như hoàn toàn đỉnh phát xạ  $P_{LE}$  của lõi tại  $\sim 1,82$  eV. Ngoài ra đỉnh  $P_{HE}$  của mẫu QW1 hơi bị dịch về phía năng lượng cao so với mẫu TW1 do sự giảm đường kính của các nhánh khi rung siêu âm mẫu. Sự thay đổi phổ PL của mẫu QW1 theo nhiệt độ được trình bày trên Hình P.3(b).



**Hình P.3.** (a) So sánh phổ PL tại 300K của các mẫu TW1 (đường đứt nét màu xanh) và QW1 (đường liền nét màu nâu); (b) Sự phụ thuộc phổ PL của mẫu QW1 vào nhiệt độ trong khoảng 80-300K.