



TUYỂN TẬP BÁO CÁO HỘI NGHỊ TOÀN QUỐC

KHOA HỌC TRÁI ĐẤT VÀ TÀI NGUYÊN VỚI PHÁT TRIỂN BỀN VỮNG (ERSD 2024)

HÀ NỘI 14 - 11 - 2024

ERSD 2024



NHÀ XUẤT BẢN GIAO THÔNG VẬN TẢI

Phương pháp khảo sát hiệu suất lượng tử của vật liệu quang điện tử

Nguyễn Xuân Chung*
Trường Đại học Mở - Địa chất

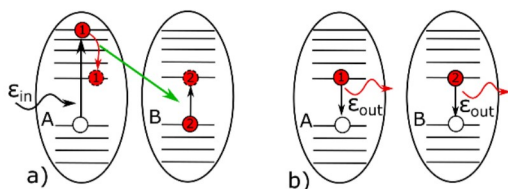
TÓM TẮT

Trong báo cáo này, tác giả trình bày về các phương pháp đo lường hiệu suất lượng tử của vật liệu quang điện tử và tầm quan trọng của đại lượng này trong việc tăng cường độ nhạy quang của các thiết bị sử dụng vật liệu này như photodiode, pin mặt trời, cảm biến hình ảnh.... Có rất nhiều phương pháp thực nghiệm đo hiệu suất lượng tử của vật liệu quang điện tử, với các điều kiện ứng dụng rất đa dạng như khả năng hấp thụ, khả năng phát quang của vật liệu, dải bước sóng mà vật liệu phát quang. Các phương pháp này đều liên quan đến việc đếm số lượng photon được hấp thụ và số photon được phát xạ bởi vật liệu. Nguyên lý hoạt động, các ưu và nhược điểm của các phương pháp này được trình bày và phân tích cụ thể. Nguyên nhân tạo ra các tín hiệu giả trong phép đo hiệu suất lượng tử và cách khắc phục được bàn luận.

Từ khóa: năng lượng vùng cấm thấp; hiệu suất lượng tử; phổ phát xạ huỳnh quang; phổ hấp thụ

1. Mở đầu

Hiện tượng nhân hạt tải điện là một trong những chủ đề được quan tâm đối với các nhà nghiên cứu vật liệu quang điện tử. Đối với thiết bị sử dụng vật liệu quang điện tử như các đầu dò quang, cảm biến quang, pin mặt trời, cảm biến hình ảnh... thì hiện tượng nhân hạt tải điện giúp tăng cường hiệu suất chuyển đổi quang - điện, tức là độ nhạy của thiết bị được tăng lên. Hình 1 giải thích về quá trình nhân hạt tải điện diễn ra dưới tác dụng kích thích quang (Timmerman, D. 2011). Trong hiện tượng này, khi một điện tử (1) được kích thích ở mức năng lượng cao dưới tác dụng của một photon có năng lượng ϵ_{in} lớn hơn 2 lần năng lượng vùng cấm của hạt nano (hoặc chấm lượng tử), mức năng lượng của điện tử đối với đáy vùng dẫn (mũi tên màu đỏ trên Hình 1a) vượt quá năng lượng vùng cấm. Phần năng lượng này kích thích một điện tử (2) ở hạt nano lân cận, điện tử (1) chuyển mức năng lượng xuống đáy của vùng dẫn. Kết quả là có hai điện tử (1) và (2) trên vùng dẫn. Hai điện tử này sẽ tái hợp với hai lỗ trống tương ứng và tạo ra 2 photon có mức năng lượng ϵ_{out} thấp hơn năng lượng kích thích ϵ_{in} . Như vậy, một photon năng lượng cao hơn 2 lần năng lượng vùng cấm có khả năng tạo ra 2 cặp điện tử - lỗ trống. Đối với các vật liệu dạng khối, hiện tượng nhân quang điện cũng xảy ra, tuy nhiên xác suất diễn ra thường thấp hơn nhiều so với vật liệu hệ thấp chiều. Điều này thấy rõ nhất đối với vật liệu có năng lượng vùng cấm xiên, do có hiệu ứng giam cầm lượng tử mà giản đồ năng lượng-xung lượng (E - K diagram) trong vật liệu này gần giống như trong vật liệu bán dẫn vùng cấm thẳng, hiệu suất phát xạ tăng lên.



Hình 1. Cơ chế hiện tượng nhân hạt tải điện trong các hạt tinh thể nano: Photon năng lượng cao ϵ_{in} kích thích một cặp điện tử - lỗ trống (a), năng lượng trên mức đáy vùng dẫn (mũi tên màu đỏ) tạo thêm một cặp điện tử - lỗ trống ở hạt nano bên cạnh. Cuối cùng có hai cặp điện tử lỗ trống ở trong 2 hạt nano riêng biệt (b)

Các vật liệu quang điện tử thông thường, năng lượng vùng cấm ở vùng khả kiến hoặc cận hồng ngoại nên chúng chỉ hấp thụ vùng năng lượng tử ngoại và vùng nhìn thấy. Khi chúng hoạt động, chúng chỉ chuyển

* Tác giả liên hệ
Email: nguyenuanchung@humg.edu.vn

đổi được một phần nhỏ trong phổ phát xạ của năng lượng mặt trời. Khi giảm năng lượng vùng cấm, phổ hấp thụ sẽ được kéo dài sang vùng bước sóng dài (cận hồng ngoại). Do vậy, một phần phổ phát xạ của năng lượng mặt trời được tận dụng và nâng cao hiệu suất chuyển đổi quang - điện của vật liệu.

Khi có hiện tượng nhân hạt tải dưới tác dụng kích thích của photon ánh sáng năng lượng cao, số lượng hạt tải điện được tăng cường (Weber, G.,1957). Hiện tượng nhân hạt tải điện được xác định định tính thông qua hiệu suất lượng tử tuyệt đối:

$$\eta(\epsilon) = \frac{N_{em}(\epsilon)}{N_{abs}(\epsilon)} \quad (1)$$

với N_{em}, N_{abs} là số hạt photon được phát xạ và hấp thụ bởi vật liệu quang điện tử dưới tác dụng của năng lượng photon kích thích ϵ .

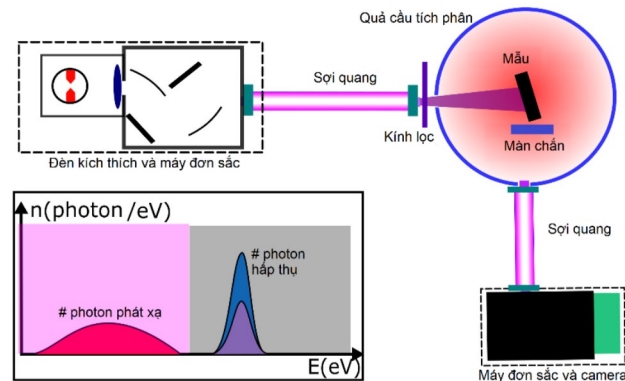
Có rất nhiều phương pháp xác định hiệu suất lượng tử (Valenta, J. 2014; Dam, B.V. 2018, Kubin, R.F.1982), mỗi phương pháp đều có ưu, nhược điểm cũng như phạm vi ứng dụng nhất định. Nội dung cụ thể về các phương pháp này sẽ được trình bày dưới đây. Để đo được hiệu suất lượng tử tuyệt đối, quả cầu tích phân được sử dụng để thu được tất cả các photon phát xạ theo tất cả các hướng khác nhau, tuy nhiên nhược điểm của phương pháp này là tỷ số tín hiệu trên nhiễu thấp. Các phương pháp khác có thể không sử dụng quả cầu tích phân hoặc kết hợp với quả cầu tích phân được áp dụng để tính hiệu suất lượng tử tương đối, tức là biết được hệ số tăng của hiệu suất lượng tử so với giá trị hiệu suất tại một năng lượng kích thích nào đó được chọn làm giá trị ban đầu. Các phương pháp đo hiệu suất lượng tử đều có các sai số hệ thống, các công thức này được thiết lập từ lý thuyết, sai số chủ yếu đến từ sự thăng giáng của cường độ nguồn sáng kích thích trong quá trình đếm số photon được hấp thụ bởi vật liệu.

Dựa vào hình dạng của đồ thị thể hiện sự phụ thuộc của hiệu suất lượng tử vào năng lượng kích thích, sự hiện diện của hiện tượng nhân hạt tải có thể được dự đoán. Nếu đồ thị có dạng “bước nhảy bậc thang” theo năng lượng kích thích, có thể kết luận được sự hiện diện hiện tượng nhân hạt tải điện (Timmerman, D. 2011). Tuy nhiên, trong một số trường hợp mẫu có các sai hỏng tạo nên các mức năng lượng trung gian như các “bẫy” điện tử, làm giảm số photon phát xạ, hình dạng “bước nhảy bậc thang” không xuất hiện mặc dù có hiện tượng nhân hạt tải điện. Trong trường hợp này, phép đo hấp thụ cảm ứng (induced absorption) dùng để đo quá trình phân rã số lượng hạt tải điện tự do được áp dụng để phân tích.

2. Các phương pháp nghiên cứu hiệu suất lượng tử

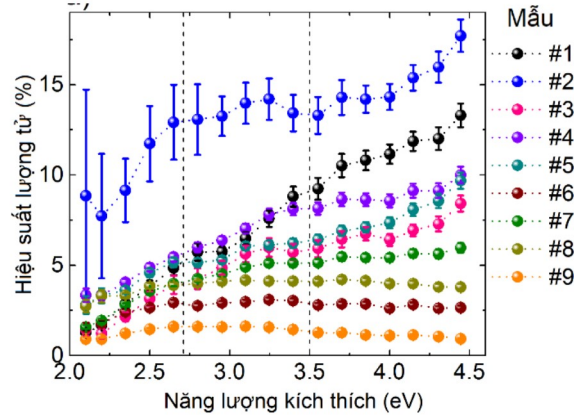
2.1. Với hệ vật liệu hấp thụ và phát xạ mạnh

Dưới tác dụng kích thích của các photon năng lượng cao, các điện tử được kích thích lên mức năng lượng phía trên đáy của vùng dẫn. Các điện tử này sau đó được di chuyển xuống mức năng lượng thấp hơn và ngưng tụ trong một thời gian rất ngắn tại đáy của vùng dẫn. Tiếp theo, các điện tử này sẽ chuyển mức năng lượng thấp hơn sau khi tái hợp với lỗ trống và phát ra photon. Do vậy, số lượng điện tử sinh ra tỷ lệ thuận với số lượng photon phát ra. Do các photon được phát xạ ra các hướng khác nhau, quả cầu tích phân được sử dụng để thu thập được toàn bộ số photon này, hệ đo có cấu tạo như Hình 2. Hệ này được áp dụng để khảo sát hiệu suất lượng tử tuyệt đối do mẫu hấp thụ và phát xạ mạnh, số lượng photon hấp thụ và bức xạ được đếm chính xác.



Hình 2. Hệ đo hiệu suất lượng tử tuyệt đối của vật liệu hấp thụ mạnh và phát quang mạnh sử dụng quả cầu tích phân. Số photon phát xạ tính bằng diện tích của phổ phát xạ huỳnh quang (màu đỏ), trong khi số lượng photon hấp thụ tính bằng phần diện tích chênh lệch của phổ ánh sáng kích thích khi đặt mẫu và để

Các loại tín hiệu giả có thể có trong hệ đo: hệ đo trên được áp dụng chủ yếu với các vật liệu hấp thụ mạnh và phát xạ mạnh. Thực tế, tín hiệu thu được trên máy quang phổ thực tế chỉ chiếm khoảng vài phần trăm so với tổng tín hiệu thực do mẫu phát xạ hoặc hấp thụ, tỷ số tín hiệu trên nhiễu trong nhiều trường hợp vẫn là vấn đề cần quan tâm. Sự thăng giáng cường độ của nguồn kích thích ảnh hưởng lên kết quả đo số photon hấp thụ.

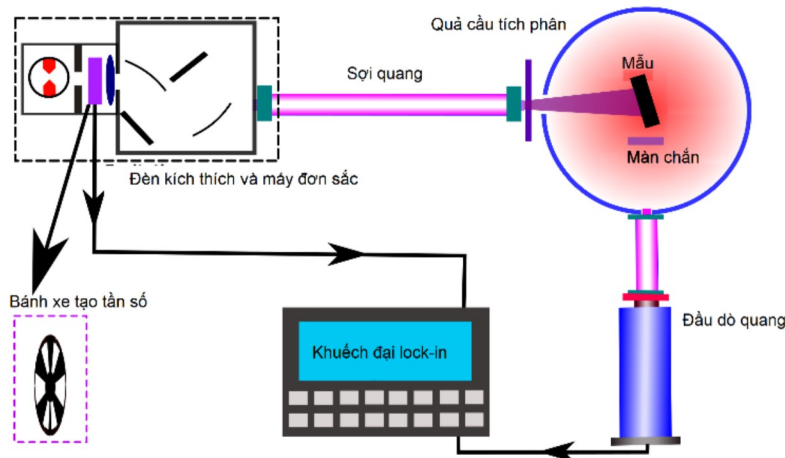


Hình 3. Một ví dụ kết quả đo hiệu suất lượng tử tuyệt đối của các chấm lượng tử silic trong các mẫu trong dải năng lượng kích thích từ 2.1 đến 4.4 eV, sử dụng hệ đo trên Hình 2

Hình 3 là ví dụ về kết quả đo hiệu suất lượng tử tuyệt đối của các chấm lượng tử silic có cấu trúc nano trong 9 mẫu đa lớp với các thông số chế tạo mẫu khác nhau như nồng độ silic phun xạ trên đế, nhiệt độ nung mẫu (Chung, N.X. 2017), sai số của các điểm đo được thể hiện trên hình phần lớn đến từ sai số vùng hấp thụ thấp của mẫu. Các bước nhảy bậc thang thể hiện rõ trong các mẫu #2, #4, trong khi với các mẫu khác hiện tượng nhân hạt tải điện chỉ là thứ yếu và bước nhảy bậc thang không thể hiện rõ.

2.2. Với vật liệu hấp thụ mạnh, phát xạ yếu

Đối với các vật liệu này thì việc đo lường số photon phát xạ là một thách thức. Trong trường hợp này, có thể sử dụng kết hợp hệ đo trên Hình 2 để đo số photon hấp thụ, còn số photon phát xạ được đo trên cảm biến (Chung, N.X. 2018). Khi đó, phần cửa ra của quả cầu được nối với sợi quang và được nối với cảm biến. Tại đây, cảm biến sẽ thu nhận toàn bộ số photon phát xạ từ mẫu, số photon nhận được tỷ lệ thuận với hiệu điện thế tạo ra trên cảm biến. Cấu tạo hệ đo số photon phát xạ yếu được trình bày trên Hình 4.



Hình 4. Hệ đo số photon phát xạ đối với mẫu phát xạ yếu, số photon hấp thụ được đo bằng hệ đo trên thông qua hệ sử dụng quả cầu tích phân trên hình 2. Bánh xe (chopper) tạo tần số xung cho ánh sáng kích thích. Khuếch đại lock-in được sử dụng nhằm khuếch đại các xung ánh sáng phát xạ từ mẫu mà không khuếch đại nhiễu

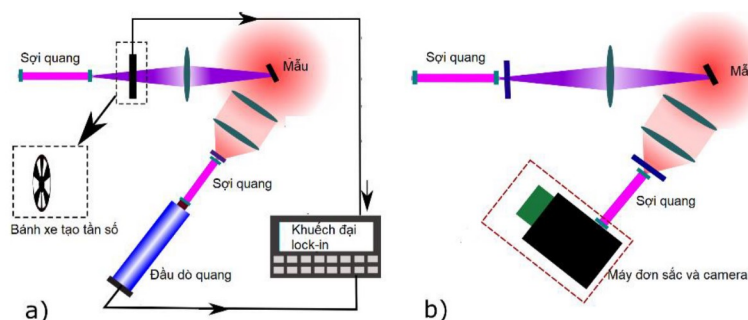
Thực tế cảm biến có độ nhạy cao hơn camera rất nhiều lần do diện tích thu tín hiệu của cảm biến lớn hơn diện tích của 1 điểm ảnh trên camera, tuy nhiên camera cho chi tiết về hình dạng phổ phát xạ, trong khi cảm biến chỉ cho biết số photon mà cảm biến nhận được. Đối với hệ đo sử dụng cảm biến, mạch khuếch đại lock-in được sử dụng (Baak, D.V.V. 2014; Libbrecht, K.G. 2003) để khuếch đại tín hiệu. Ánh sáng kích thích được chiếu qua một bánh xe có các khe (chopper) để ánh sáng truyền qua. Khi đó, cường độ ánh sáng kích thích theo thời gian có dạng xung, và ánh sáng phát xạ cũng có cùng dạng xung với cùng tần số. Mạch khuếch đại lock-in chỉ khuếch đại ánh sáng phát xạ từ mẫu mà không khuếch đại nhiễu. Hệ sử dụng khuếch đại lock-in được thể hiện trên Hình 4 và Hình 5. Hệ đo này có ưu điểm là loại trừ được các nguồn nhiễu từ bên ngoài, cho phép chỉ khuếch đại ánh sáng phát xạ từ mẫu. Tuy nhiên, hệ vẫn có thể có tín hiệu giả nếu đỉnh phổ phát xạ dịch chuyển khi thay đổi bước sóng ánh sáng kích thích, khi đó phổ sẽ dịch vào các vùng bước sóng mà cảm biến có độ nhạy khác nhau, và số photon thu được không còn tỷ lệ thuận với tín hiệu trên cảm biến nữa.

2.3. Với hệ vật liệu hấp thụ yếu và phát xạ yếu

Đối với các mẫu có khả năng hấp thụ thấp, việc sử dụng quả cầu tích phân không còn phù hợp do tín hiệu truyền qua mẫu mà máy đơn sắc nhận được nhỏ hơn nhiều so với cường độ ánh sáng truyền qua thực tế. Trong trường hợp này, sự chênh lệch về cường độ truyền qua của ánh sáng kích thích khi đi qua mẫu và để rất khó phân biệt. Bên cạnh đó, cường độ ánh sáng kích thích của đèn cần phải rất ổn định theo thời gian, nếu sự thăng giáng tương đối của cường độ sáng kích thích theo thời gian gần tương đương với sự hấp thụ của mẫu thì số photon hấp thụ được tính với sai số rất lớn và không tin cậy. Để tránh vấn đề trên, mẫu được đo trong máy đo hấp thụ chế độ tia kép cho phép hiệu chỉnh kết quả khi có sự thăng giáng của nguồn sáng kích thích, do vậy kết quả đo được có độ chính xác rất cao. Sau khi có được phổ hấp thụ của mẫu, số photon hấp thụ được tính bằng với tích của số photon kích thích (tính từ cường độ ánh sáng kích thích và năng lượng photon kích thích) và độ hấp thụ của mẫu.

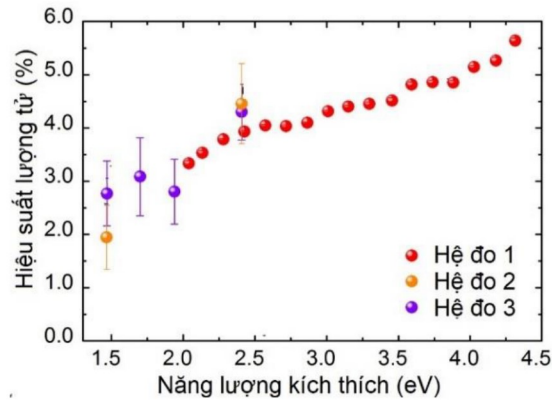
Hình 5 thể hiện sơ đồ của hệ đo hiệu suất lượng tử của mẫu với phổ phát xạ trong vùng hồng ngoại gần (a) và phổ phát xạ trong vùng ánh sáng nhìn thấy (b). Việc khảo sát phổ phát xạ vùng cận hồng ngoại thường ít dùng camera hơn do giá thành của các camera hồng ngoại và máy đơn sắc vùng hồng ngoại tương đối cao. Việc sử dụng đầu dò quang vùng hồng ngoại (các đầu dò sử dụng vật liệu năng lượng vùng cấm thấp) được làm lạnh ở nhiệt độ thấp (giảm nhiễu nhiệt) kết hợp với khuếch đại lock-in sẽ giúp xác định được số lượng hạt photon phát xạ từ mẫu. Hệ này yêu cầu sử dụng kính lọc vì đầu dò cũng có thể nhạy với ánh sáng kích thích tán xạ trên mẫu. Đối với ánh sáng vùng khả kiến, camera và máy đơn sắc thường được sử dụng do thiết bị có giá không quá cao trên thị trường. Số photon đếm được trên phổ ký trên Hình 5 được tăng lên nhiều lần so với hệ trên Hình 4 do sử dụng thấu kính hội tụ với độ mở (numerical aperture) lớn, bằng cách thay đổi các thấu kính với độ mở khác nhau, độ nhạy của hệ được cải thiện.

Hệ đo trên Hình 5 có ưu điểm là độ nhạy cao, đo đặc nhanh. Tuy nhiên, sự thay đổi tiêu cự các thấu kính theo bước sóng ánh sáng kích thích có thể gây ra hiện tượng bị mất trục chuẩn, khi đó các phép đo ứng với các bước sóng kích thích khác nhau không còn thực hiện trong cùng một điều kiện giống nhau nữa, và dẫn tới sai số của hệ đo.



Hình 5. Sơ đồ hệ đo sử dụng khuếch đại lock-in dùng cho mẫu phát xạ vùng hồng ngoại gần (a) và cho mẫu phát xạ vùng khả kiến (b)

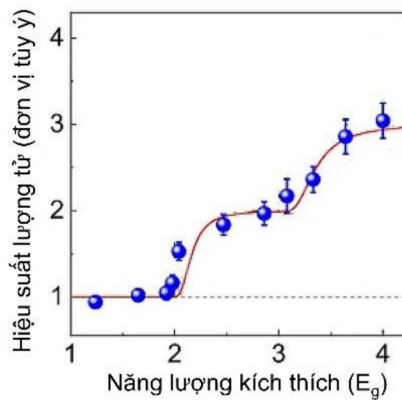
Trong một số loại vật liệu có hiệu suất phát xạ và hấp thụ mạnh ở vùng này, nhưng lại thấp ở các vùng khác, vì vậy việc kết hợp các phương pháp với nhau là giải pháp tốt để tìm ra được hiệu suất lượng tử trên toàn dải năng lượng kích thích. Hình 6 thể hiện kết quả của phép đo hiệu suất lượng tử tuyệt đối của mẫu được tạo bởi các hạt tinh thể nano silic pha tạp đồng thời photpho và bo bằng ba phương pháp nêu ở trên (Chung, N.X. 2018). Năng lượng vùng cấm của vật liệu này khoảng 1,08 eV, do vậy năng lượng kích thích được chọn từ 1,5 eV trở lên.



Hình 6. Hiệu suất lượng tử của tinh thể silic pha tạp đồng thời phát quang và đo sử dụng 3 hệ đo kết hợp: hệ đo 1 (hệ trên Hình 2), hệ đo 2 (hệ trên Hình 4) và hệ đo 3 (hệ trên Hình 5)

Đối với mẫu pha tạp, một phần phổ phát xạ của mẫu được thu nhận trên camera đo vùng khả kiến, phần còn lại trong vùng hồng ngoại được ghi trên máy phân tích đơn sắc vùng hồng ngoại, do vậy số lượng photon phát xạ được ngoại suy dựa trên phổ phát xạ này (các điểm màu đỏ). Đối với vùng cận hồng ngoại, các điểm thực nghiệm (màu vàng sử dụng hệ đo trên Hình 4, các điểm đo màu tím sử dụng phương pháp trên Hình 5). Kết quả cho thấy các phương pháp đo khác nhau đều kết quả thống nhất với nhau và nằm trong phạm vi sai số của phép đo.

Hình 7 thể hiện kết quả đo sự thay đổi hiệu suất lượng tử của các vật liệu perovskite ứng dụng làm pin mặt trời (Wang, Y., 2023). Ở đây, hiệu suất lượng tử có đơn vị tùy ý do đồ thị thể hiện sự biến thiên của hiệu suất lượng tử so với giá trị chuẩn khi năng lượng kích thích dưới 2 lần năng lượng vùng cấm, khi đó hiện tượng nhân hạt tải điện chưa xảy ra. Năng lượng kích thích được tính bằng bội số lần của năng lượng vùng cấm để thể hiện các bước nhảy của hiệu suất lượng tử xảy ra tại các giá trị năng lượng kích thích bằng số nguyên lần năng lượng vùng cấm, kết quả này phù hợp mô hình nhân hạt tải điện (đường màu đỏ) được đề xuất bởi tác giả Timmerman trước đó (Timmerman, D., 2011).



Hình 7. Kết quả đo sự thay đổi hiệu suất lượng tử của vật liệu perovskite theo năng lượng kích thích, trong đồ thị này năng lượng kích thích được tính bằng bội số của năng lượng vùng cấm để thể hiện các bước nhảy hiệu suất lượng tử khi năng lượng kích thích bằng số nguyên lần năng lượng vùng cấm E_g

3. Kết luận

Có rất nhiều phương pháp đo hiệu suất lượng tử của vật liệu, sự kết hợp giữa các phương pháp sẽ giúp tìm ra được kết quả hoàn chỉnh trong một dải năng lượng kích thích rộng và khả thi cho nhiều vật liệu khác nhau. Các phương pháp cần được áp dụng trong những phạm vi nhất định như vùng phát xạ của vật liệu, độ chính xác của phép đo mà người thực hiện cần đạt được, thời gian đo, chi phí cho thiết bị.... Các phương pháp này cần được xem xét để áp dụng trong các phòng thí nghiệm trong nước cho phù hợp với điều kiện hiện có.

Tài liệu tham khảo

- Baak, D.V.V., 2014. Response of a lock-in amplifier to noise, *American Journal of Physics*, 82, 785-797.
- Chung, N.X., Limpens, M., Gregorkiewicz, T., 2017, Photoluminescence quantum yield in ensembles of Si nanocrystals, *Advanced Optical Materials*, 1600709, 1-8.
- Chung, N.X., Limpens, R., Weerd, R., Lesage, A., Fujii, M., Gregorkiewicz, T., 2018, Toward practical carrier multiplication: Donor/acceptor codoped Si nanocrystals in SiO₂, *ACS Photonics*, 5, 2843-2849.
- Dam, B.V., Bruhn, B., Dohnalova, K., 2018, Limits of emission quantum yield determination, *AIP Advances*, 8, 1-7.
- Kubin, R.F., Fletcher, A.N., 1982, Fluorescence quantum yields of some rhodamine dyes, *Journal of Luminescence*, 27, 4, 455-462.
- Libbrecht, K.G., Black, E.D., Hirata, C.M., 2003, A basic lock-in amplifier experiment for the undergraduate laboratory, *American Association of Physics Teachers*, 71, 1208-1213.
- Nozik, A. J., 2002, Quantum dot solar cells, *Physica E*, 14, 115-120.
- Timmerman, D., Vanlenta, J., Dohnalova, K., Boer, W.D.A.M., Gregorkiewicz, T., 2011, Step-like enhancement of luminescence quantum yield of silicon nanocrystals, *Nature Nanotechnology*, 167, 710-713.
- Valenta, J., 2014, Determination of absolute quantum yields of luminescing nanomaterials over a broad spectral range: from the integrating sphere theory to the correct methodology, *Applied Physics Letters*, 3, 1, 11-27.
- Weber, G., Teale, F.W.J., 1957, Determination of the absolute quantum yield of fluorescence solution, *Transactions of the Faraday Society*, 53, 646.
- Wolf, M., Brendel, R., Werner, J. H., Queisser, H. J., 1998, Solar cell efficiency and carrier multiplication in Si_{1-x}Ge_x alloys, *Journal of Applied Physics*, 83, 4213-4221.
- Wang, Y., Ye, S., Lim, J., Giovanni, D., Feng, M., Fu, J., Krishnamoorthy, H., Zhang, Q., Xu, Q., Cai, R., Sum, T., 2023, Carrier multiplication in perovskite solar cells with internal quantum efficiency exceeding 100%, *Nature Communications*, 14, 6293.

ABSTRACT

Methods to investigate quantum yield for optoelectronic materials

Nguyen Xuan Chung

Hanoi University of Mining and Geology

Quantum yield which is the one of important physical quantity for optoelectronic materials relates to carrier multiplication upon a high excitation energy. In this report, the author presents basic knowledge relating to quantum yield, including its importance in research, the definition, the methods to measure. The investigation of quantum yield relates to the number of emitted photons and that of absorbed photons with special combination of spectrometers. There are variety of experimental methods to determine quantum yield with a large number of devices, such as integrating sphere, monochromator, camera, lock-in amplifier and so on. The signal to noise ratio in optical measurements is improved by using lock in amplifier and perfect alignment for setup. The conditions to apply, the advantages and disadvantages of these methods are explained. Besides, the artifacts of each method as well as the solutions to avoid them are presented.

Keywords: Quantum yield; quantum efficiency; carrier multiplication; bandgap energy; photoluminescence spectrum; absorption spectrum