

## Ảnh hưởng của lớp hợp kim Cd(se,S) ở bề mặt tiếp giáp lõi vỏ đến tính chất dao động của nano tinh thể lõi/vỏ CdSe@CdS

LÊ ANH THỊ<sup>1</sup>, LÂM THỊ BÍCH TRÂN<sup>2</sup>

Các nano tinh thể (NC) CdSe@CdS có cấu trúc lõi/vỏ được chế tạo bằng phương pháp hóa ướt. Chúng tôi đã khảo sát sự phát triển của lớp vỏ CdS bao phủ trên lõi CdSe và sự ảnh hưởng của lớp hợp kim Cd(Se,S) ở bề mặt tiếp giáp giữa lõi CdSe và vỏ CdS đến các đặc trưng dao động bằng phương pháp tán xạ Raman. Khi độ dày lớp vỏ tăng lên quan sát thấy tỉ lệ cường độ giữa các mode phonon quang dọc của CdSe (LO1) và CdS (LO2) có sự thay đổi. Đồng thời, sự có mặt của lớp hợp kim Cd(Se,S) ở bề mặt tiếp giáp lõi/vỏ của NC góp phần làm cho các mode dao động của NC bị dịch về các tần số khác nhau và gây ra sự mở rộng vạch raman của chúng.

*Từ khóa:* CdSe@CdS, hấp thụ, huỳnh quang, Raman, core/shell, phonon.

### 1. Giới thiệu

Các nano tinh thể bán dẫn (NC) là một trong những lĩnh vực được nghiên cứu rộng rãi trong công nghệ nano và sinh học. Đồng thời với sự điều khiển chính xác kích thước, hình dạng cấu trúc của chúng có thể thu được các tính chất tương ứng phù hợp với ứng dụng trong thực tiễn như cảm biến sinh học, LED, laser và pin mặt trời [1].

Tuy nhiên các tính chất của NC phụ thuộc khá mạnh phụ thuộc vào các hiệu ứng giam giữ (hạt tải, phonon) và hiệu ứng bề mặt (các sai hỏng và liên kết treo đóng vai trò như bẫy đối với hạt tải, gây ra sự tái hợp không phát xạ của

các exciton và làm giảm PLQY) [2]. Đây là lý do cần thiết phải thụ động hóa bề mặt bằng cách bọc một lớp vỏ ở bên ngoài NC lõi có độ rộng vùng cấm quang lớn hơn. Kết quả nghiên cứu gần đây cho thấy NC lõi/vỏ đã cải thiện đáng kể hiệu suất lượng tử huỳnh quang (PLQY) và độ ổn định quang của nó [3].

Đáng chú ý là trong cấu trúc lõi/vỏ có lớp vỏ dày có sự xuất hiện đồng thời hai đỉnh phát xạ, tuy nhiên sự lý giải hiện tượng này là khác nhau. Klimov cho rằng do sự cùng tồn tại hai dạng cấu trúc trong lớp vỏ dày dạng "dot in bulk", bằng thực nghiệm họ đã chế tạo các dạng cấu trúc khác nhau trên cùng NC lõi/vỏ [4]. Mặt khác Talapin nghiên cứu về Tetrapod và nano rod thì cho rằng mật độ xác suất tập trung các hạt tải ở lớp vỏ dày là tăng lên nên có sự tái hợp phát xạ mạnh trong vỏ, mặt khác họ cho rằng sự hình thành lớp hợp chất Cd(Se,S) ở bề mặt tiếp giáp lõi vỏ có vai trò làm giảm mạnh tái hợp Auger [5, 6, 7, 8]. Tuy nhiên, các kết quả trên đều đo với công suất kích thích mạnh. Do vậy, bản chất nguồn gốc của sự phát xạ trong cấu trúc này vẫn đang là một vấn đề còn nhiều tranh luận.

Ở đây chúng tôi tiến hành nghiên cứu cấu trúc NC lõi/vỏ dày dưới dạng cầu cũng thu được hai đỉnh phát xạ. Tìm hiểu về cơ chế phát xạ của NC đối với trường hợp vỏ dày và mỏng. Đồng thời sử dụng phương pháp Raman để phân tích sự xuất hiện lớp hợp chất Cd(Se,S) ở

<sup>1</sup> Viện Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ cao, Đại học Duy Tân.

<sup>2</sup> Tổ Vật lý, Trường Cao đẳng Sư phạm Gia Lai.

bề mặt tiếp giáp lõi/vỏ, và chỉ ra được các đặc trưng dao động của CdSe, CdS trong NC.

## 2. Thục nghiệm

### 2.1. Vật liệu

Cadmium oxit (CdO, 99,99%), bột selen (Se, 99,999%), bột sunfua (S, 99,99%), 1-Octadecene (ODE, Aldrich, 90%), axit oleic (OA, Aldrich, 90%).

### 2.2. Chế tạo

*Tiền chất Se<sup>2-</sup>*: khuấy bột Se 0,1M với dung môi ODE trong môi trường khí N<sub>2</sub> ở nhiệt độ 180 °C trong khoảng thời gian 5h đến khi bột màu đen của Se được hòa tan hoàn toàn.

*Tiền chất Cd<sup>2+</sup>*: khuấy hỗn hợp bột CdO, dung dịch OA với tỉ lệ nồng độ [Cd]:[OA] = 2:1 trong dung môi ODE trong môi trường khí N<sub>2</sub> ở nhiệt độ 250 °C đến khi hỗn hợp được hòa tan hoàn toàn. Lượng Cd<sup>2+</sup> được tính toán cho cả lõi CdSe và các lớp vỏ CdS ở bên ngoài.

*Tiền chất S<sup>2-</sup>*: được chế tạo tương tự như tiền chất Se<sup>2-</sup> cũng khuấy bột S 0,1M với dung môi ODE trong môi trường khí N<sub>2</sub> ở nhiệt độ 100 °C trong khoảng thời gian 15 phút.

*Tổng hợp NC lõi CdSe*: Đầu tiên đun hỗn hợp tiền chất chứa Cd<sup>2+</sup> đã được khuấy ở trên trong bình cầu ba cổ lên đến nhiệt độ 280 °C. Sau đó tiến hành bơm nhanh tiền chất Se<sup>2-</sup> với tỷ lệ [Cd]:[Se] = 2:1 vào bình và dung dịch phản ứng được giữ trong vòng 6 phút để phản ứng giữa các tiền chất Cd<sup>2+</sup> và Se<sup>2-</sup> xảy ra. Sản phẩm trong dung dịch thu được là các NC CdSe.

*Tổng hợp NC lõi/vỏ CdSe@CdS*: Sau khi các NC lõi CdSe được phát triển 6 phút. Bước tiếp theo tiến hành hạ nhiệt độ xuống 240 °C và bơm nhanh dung dịch tiền chất S<sup>2-</sup> vào bình cầu phản ứng. Trước khi bơm tiền chất S<sup>2-</sup> tiến hành lấy mẫu lõi CdSe để khảo sát kích thước của lõi CdSe. Nuôi NC theo thời gian ở nhiệt độ này để phát triển các lớp vỏ CdS bên ngoài. Sau đó tiến hành lấy mẫu theo thời gian 20 phút và 60 phút.

Tất cả các phản ứng đều xảy ra trong môi trường khí N<sub>2</sub>. Các mẫu sau khi lấy được tiến hành ly tâm trong dung môi Isopropanol, sau

đó phân tán trong dung môi Toluen để khảo sát các đặc trưng. Đối với phép đo Raman và nhiễu xạ tia X các mẫu được làm khô trên đế lam kính.

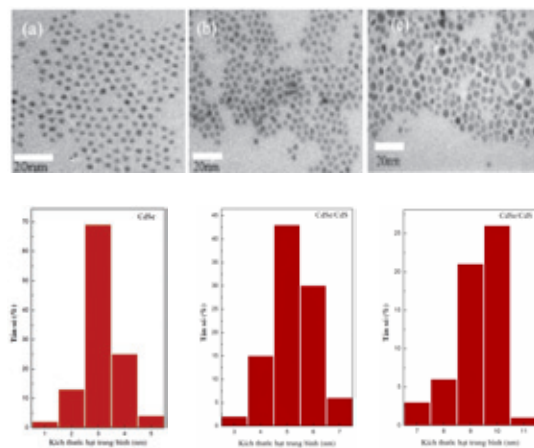
### 2.3. Phương pháp khảo sát các đặc trưng của mẫu

Phổ hấp thụ của mẫu được thực hiện trên máy quang phổ UV-VIS - V570 (Varian) với khoảng đo từ 300 nm đến 800 nm. Phổ huỳnh quang của chúng được xác định bởi quang phổ kế LABRAM -1B (Horiba, Jobin Yvon) sử dụng laser Ar kích thích ở bước sóng 400nm. Ảnh TEM của mẫu được chụp từ kính hiển vi điện tử truyền qua JoelJEM 1010. Cấu trúc NC được khảo sát bởi máy Nhiễu xạ tia X D8-Advance (Bruker - Đức).

## 3. Kết quả và thảo luận

### 3.1. Các đặc trưng về hình dạng và cấu trúc của NC

Sự phân bố kích thước của các mẫu NC CdSe và NC lõi/vỏ CdSe@CdS với độ dày khác nhau được thể hiện thông qua ảnh TEM ở Hình 1. Kết quả cho thấy kích thước của cấu trúc NC lõi/vỏ lớn hơn so với NC lõi CdSe. Điều này chứng tỏ đã có sự hình thành lớp vỏ CdS bọc lõi CdSe. Các hạt NC phần lớn có dạng hình cầu và với hình dạng hạt tương đối rõ ràng.



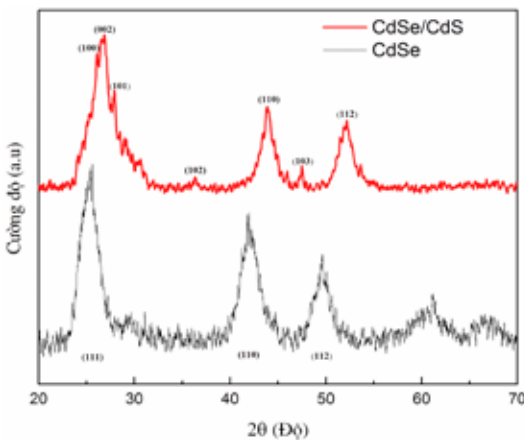
**Hình 1.** Ảnh TEM và đồ thị phân bố kích thước của các NC lõi CdSe, lõi/vỏ CdSe@CdS với độ dày khác nhau

Kích thước trung bình và sự phân bố kích thước của hạt được thể hiện thông qua biểu đồ hình cột bên dưới Hình 1. Từ các biểu đồ ta thấy kích thước hạt trung bình gần đúng của

## KHOA HỌC KỸ THUẬT

các NC lõi CdSe khoảng 3 nm (Hình 1 (a)), lõi/vỏ CdSe@CdS với độ dày lớp vỏ khác tương ứng với kích thước khoảng 5 nm (Hình 1 (b)) và khoảng lân cận 10 nm (Hình 1 (c)). Sự thay đổi độ dày của các lớp vỏ này đã được đánh giá bằng tỉ lệ nồng độ mol của các tiền chất Cd và S trong quá trình chế tạo mẫu.

Các đặc trưng về mặt cấu trúc của NC CdSe và NC lõi/vỏ CdSe@CdS được trình bày ở Hình 3. Các kết quả cho thấy NC lõi có đặc trưng cấu trúc Zincblend (ZB) được thể hiện rõ ràng với các mặt (111), (220), (331) ở các góc tương ứng  $2\theta = 25^\circ, 42^\circ$  và  $48^\circ$ . Sau khi bọc lớp vỏ CdS lên lõi CdSe, các đỉnh XRD bị dịch về phía góc  $2\theta$  lớn hơn và phù hợp với CdS khối. Đặc biệt nó hình thành dạng pha cấu trúc Wurtzite (WZ) với các đặc trưng như có ba mặt (100), (002) và (101) ở góc  $2\theta = 25^\circ$ , mặt (102) tại góc  $2\theta = 37^\circ$  và (103) ở góc  $2\theta = 48^\circ$ . Như vậy, điều này chỉ ra rằng có sự cùng tồn tại hai pha cấu trúc ZB và WZ trong cấu trúc NC lõi/vỏ.



**Hình 2.** Giản đồ nhiễu xạ tia X của NC lõi CdSe và lõi/vỏ CdSe@CdS với lớp vỏ dày

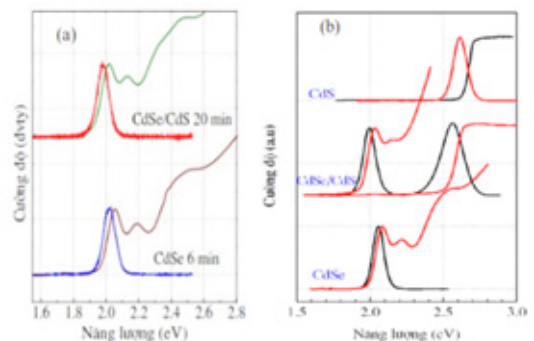
Có thể do sự tồn tại hai pha cấu trúc ZB – WZ trong NC nên có sự chênh lệch năng lượng bên trong dẫn đến sự hình thành thế giam giữ các hạt tải. Khi có sự kích thích quang sẽ xảy ra sự tái hợp phát xạ, đây chính là nguyên nhân gây nên đỉnh phát xạ thứ hai sẽ được thảo luận ở phần 3.2.

### 3.2. Tính chất hấp thụ và quang huỳnh quang

Tính chất hấp thụ và quang huỳnh quang

của các NC được phân tích qua Hình 2. Sau khi tiến hành bọc vỏ CdS cho lõi CdSe, kết quả cho thấy rằng cả đỉnh hấp thụ và huỳnh quang của NC lõi/vỏ đều bị dịch về phía năng lượng thấp hơn so với chưa bọc vỏ CdS. Sự dịch bờ hấp thụ ở đây là do sự sai khác về năng lượng vùng cấm giữa CdSe và CdS là ít nên các điện tử trong lõi ko hoàn toàn bị giam giữ trong lõi nên chúng có thể thoát ra bên ngoài lớp vỏ CdS. Nó làm giảm năng lượng giam giữ exciton do đó làm dịch bờ hấp thụ. Đỉnh huỳnh quang của các mẫu khá đối xứng đồng thời cường độ huỳnh quang của đỉnh khi bọc lớp vỏ bên ngoài tăng lên đáng kể. Điều này là do các ion S ở bên ngoài lấp đầy các liên kết treo ở bề mặt lõi CdSe làm giảm đi các sai hỏng mạng ở bề mặt NC, làm tăng lên sự tái hợp phát xạ giữa điện tử và lỗ trống.

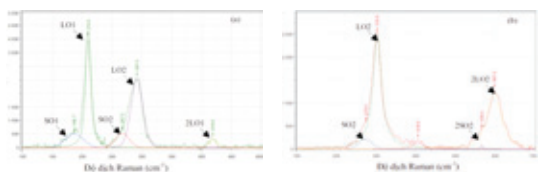
Khi độ dày lớp của NC lõi/vỏ CdSe@CdS tăng lên khá dày khoảng gần 10 nm (tương ứng khoảng 8 ML), thấy rằng có sự phát xạ đồng thời hai đỉnh ở hai vùng năng lượng 1.9 eV và 2.5 eV như trong Hình 2 (b). Bằng thực nghiệm chúng tôi đã tiến hành chế tạo NC CdS với kích thước gần bằng với kích thước của CdS được bọc lên trên lõi CdSe. Kết quả đo hấp thụ và huỳnh quang của CdS tương ứng với vùng năng lượng 2.5 eV (Hình 2(b)). Như vậy có thể kết luận rằng đỉnh phát xạ thứ hai ở đây là do phát xạ từ lớp vỏ CdS.



**Hình 3.** Phổ hấp thụ - huỳnh quang của CdSe, CdSe@CdS vỏ mỏng (a), CdSe, CdSe@CdS vỏ dày và CdS (b)

### 3.3. Các đặc trưng Phonon của NC

Các đặc trưng dao động của NC lõi/vỏ CdSe@CdS được xác định bằng phương pháp phổ tán xạ Raman được thể hiện ở Hình 4.



**Hình 4.** Phổ Raman của NC lõi/vỏ CdSe@CdS với độ dày lớp vỏ mỏng (a) và vỏ dày (b)

Kết quả cho thấy sự dao động được thể hiện rõ nét đối với các NC lõi CdSe và NC lõi/vỏ CdSe@CdS là các mode dao động phonon quang dọc LO1 tương ứng với sự dao động của CdSe ở lân cận số sóng  $210,5 \text{ cm}^{-1}$  và LO2 ứng với CdS-like ở khoảng  $291,5 \text{ cm}^{-1}$ . Với độ dày lớp vỏ khác nhau, thì tỉ lệ cường độ giữa các đỉnh LO1 và LO2 có sự thay đổi rõ ràng hơn với sự tăng lên của cường độ đỉnh LO2. Khi lớp vỏ dày thì cường độ mode dao động LO1 gần như không được thể hiện rõ (Hình 4b). Đồng thời có sự dịch đỉnh này về phía tần số cao hơn (ở vị trí khoảng  $302,8 \text{ cm}^{-1}$ ). Đây là hiệu ứng liên quan đến sự mất trật tự trong dao động mạng do kích thước và vị trí không gian trong quá trình phát triển hạt NC. Các phonon bề mặt SO1 và SO2 tương ứng với CdSe và CdS cũng được quan sát thấy trong trường hợp này tuy nhiên cường độ vạch dao động này tương đối nhỏ và cũng có sự dịch tương tự như các mode dao động LO.

Nguyên nhân của sự dịch các mode dao động này trong NC là do sự sai lệch hằng số mạng tinh thể giữa vật liệu lõi CdSe và vỏ CdS gây ra ứng suất giãn trong lớp vỏ và ứng suất nén trong lõi. Ngoài ra trong quá trình phát triển lớp vỏ thì có sự khuếch tán các ion  $\text{S}^{2-}$  bên ngoài vào trong lõi CdSe và các ion  $\text{Se}^{2-}$  bên trong lõi khuếch tán ra bên ngoài và kết quả hình thành nên một lớp hợp kim Cd(Se,S) ở bề mặt tiếp giáp lõi vỏ cũng góp phần gây nên sự dịch của các mode dao động về phía tần số cao hơn và sự mở rộng vạch raman trong NC. Từ phổ raman có thể xác định được các mode dao động của lớp hợp kim này. Số sóng dao động của hợp chất ở bề mặt tiếp giáp chính là sự trộn giữa các tần số dao động của CdSe và CdS (nằm trong các khoảng số sóng  $200 \text{ cm}^{-1}$ ,  $290 \text{ cm}^{-1}$  và lân cận  $480 \text{ cm}^{-1}$ ,  $490 \text{ cm}^{-1}$ ). Mặt khác sự đóng góp của lớp tiếp giáp này vào sự chuyển

pha cấu trúc trong NC đồng thời nó góp phần vào vai trò làm giảm tái hợp Auger chính là các tái hợp không phát xạ nên cải thiện việc tăng cường tính chất quang của chúng.

#### 4. Kết luận

Các đặc trưng về hình dạng, cấu trúc, tính chất hấp thụ, quang huỳnh quang và tính chất dao động của NC lõi CdSe, NC có cấu trúc lõi/vỏ CdSe@CdS đã được khảo sát một cách chi tiết. Đặc trưng XRD chỉ ra rằng với lớp vỏ CdS dày có sự tồn tại đồng thời hai pha cấu trúc ZB-WZ. Từ sự hình thành các pha cấu trúc khác nhau trong NC có thể là nguyên nhân dẫn đến sự phát xạ đỉnh thứ hai đối với trường hợp vỏ dày.

Các phân tích phổ Raman chúng tôi đã khảo sát được các trạng thái dao động của CdSe, CdS và phát hiện các mode dao động của lớp hợp kim ba thành phần Cd(Se,S) ở bề mặt tiếp giáp lõi/vỏ. Và cùng với các ứng suất nén giãn ở lõi và vỏ thì lớp hợp kim này cũng là nguyên nhân gây ra sự dịch các mode dao động trong NC sự mở rộng vạch dao động của chúng./.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. U. Soni, V. Arora, G. Singh, M. Hussain, S. Sapra, (2013), "Synthesis of Core-Shell Quantum Dots and Their Potential Application", *Advanced Nanomaterials and Nanotechnology*, **143**, pp. 85-93
2. M. Marceddu, M. Saba, F. Quochi, A. Lai, J. Huang, D. Talapin, A. Mura and G. Bongiovanni, (2012), "Charged excitons, Auger recombination and optical gain in CdSe@CdS nanocrystals", *Nano tech*, **23**, pp. 015-210
3. Li J., Wang Y.A., Gou W., Keay J.C., Mishima T. D., Jonhson M.B., Peng X., J., (2003), "Large-scale synthesis of nearly monodisperse CdSe@CdS core/shell nano crystals using air-stable reagents via successive ion layer adsorption and reaction" *Am.Chem. Soc.*, **125**, pp. 12567 – 12575.
4. Sergio Brovelli, and Victor I. Klimov, Wan Ki Bae, Christophe Galland, Umberto Giovannella, Francesco Meinardi, (2014), "Dual-Color Electroluminescence from Dot-in-Bulk Nanocrystals", *Nano Lett.*, **14**, pp. 486-494.
5. Young-Shin Park, Wan Ki Bae, Lazaro A. Padilha, Jeffrey M. Pietryga, and Victor I. Klimov, (2014), "Effect of the Core/Shell Interface on Auger Recombination Evaluated by Single-Quantum-Dot Spectroscopy", *Nano Lett.*, **14**, pp 396-402.
6. Andrey A. Lutich, Christian Mauser, Enrico Da Como, Jing Huang, Aleksandar Vaneski, Dmitri V. Talapin, Andrey L. Rogach, and Jochen Feldmann, (2010), "Multixcitonic Dual Emission in CdSe@CdS Tetrapods and Nanorods", *Nano Lett.*, **10**, pp. 4646-4650.
7. Liu Lu, Xiao-Liang Xu, Wen-Tao Liang, Hai-Fei Lu, (2007), "Raman analysis of CdSe@CdS core-shell quantum dots with different CdS shell thickness", **19**, *Journal of Physics Condensed Matter*, pp. 406221
8. Volodymyr M. Dzhagan, Mykhailo Ya. Valakh, Alexander G. Milekhin, Nikolay A. Yeryukov, Dietrich R.T. Zahn, Elsa Cassette, Thomas Pons, and Benoit Dubertret, (2013), "Raman- and IR-Active Phonons in CdSe@CdS Core/Shell Nanocrystals in the Presence of Interface Alloying and Strain", *J. Phys. Chem. C*, **117** (35), pp.18225-18233.