



Tính chất hấp thụ và giam giữ lượng tử của các chấm lượng tử CdSe

Absorption properties and Quantum Confinement of colloidal CdSe quantum dots

Đỗ Thị Anh Thư^{1,2}, Phan Ngọc Hồng^{1,3}, Lê Duy Mạnh^{4,5*}, Lê Anh Thi^{4,5}, Mẫn Minh Tân^{1,4,5*}

¹ Graduate University of Science and Technology, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet, Cau Giay, Hanoi, VIETNAM.

² Institute of Materials Science, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet, Cau Giay, Hanoi, VIETNAM.

³ Center for High Technology Development, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet, Cau Giay, Hanoi, VIETNAM.

⁴ Institute of Theoretical and Applied Research, Duy Tan University, Hanoi, 100000, VIETNAM.

⁵ Faculty of Natural Sciences, Duy Tan University, Da Nang 550000, VIETNAM.

*Email: manminhtan@duytan.edu.vn; leduymanh@duytan.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 15/4/2021

Accepted: 15/6/2021

Published: 15/10/2021

Keywords:

Quantum dots; CdSe; optical properties; Diffraction spectra; Energy spacing.

ABSTRACT

We investigate the structural and optical properties of CdSe QDs synthesized by the hot-injection technique. High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) analysis reveal the size-dependent of the CdSe QDs. The first through fourth excited states determined from absorption measurements are compared with calculated quantum size levels in *s*- and *p*-symmetry. In particular, featureless absorption peaks of the second and third excited states from the first exciton appear in the differential absorption (DA) spectra. These measurements with quantitative analysis enable the estimate error to be derived from anisotropic properties caused by the crystal field.

Introduction

Các chấm lượng tử (QDs) với các tính chất đặc biệt như đáp ứng quang phi tuyến lớn, chuyển đổi tín hiệu siêu nhanh, hiệu suất lượng tử và độ ổn định nhiệt độ cao rất quan trọng trong các thiết bị quang tử, và quang điện toán. Tiềm năng ứng dụng của QDs nhanh chóng thu hút sự chú ý của các cộng đồng công nghệ và doanh nghiệp, bởi các bằng chứng ứng dụng của chúng trong công nghệ y sinh hiệu suất cao, QD-LED, laze lượng tử và bộ tập trung năng lượng mặt trời phát quang (LSCs) [1-5]. Sự hiểu biết quá trình động học hạt tải trong các QDs không chỉ góp phần tìm hiểu các tính chất hóa-lý, mà còn giúp cho việc kiểm soát chính

xác hình dạng, kích thước của chúng trong các thiết bị ứng dụng. Đặc biệt, các khái niệm nâng cao về quá trình động học hạt tải đã vượt ra ngoài hiệu ứng kích thước truyền thống trong cấu trúc dị thể, như kỹ thuật giao diện để ngăn chặn sự tái hợp Auger trong ứng dụng QD-LEDs và lase; kỹ thuật Stokes-shift trong các bộ tập trung năng lượng mặt trời phát quang diện tích lớn; và kiểm soát sự hồi phục cho việc tăng cường sự nhân hạt tải trong các hệ quang điện QDs tiên tiến.

Nhiều kỹ thuật tổng hợp QDs nhằm tăng cường các tính chất quang học, hóa lý đã được đề xuất thông qua việc điều khiển mối tương quan giữa hiệu suất và hình thái của các chấm lượng tử. Các chấm lượng tử QDs chứa Cd chất lượng cao với sự phân bố kích

thước hẹp có thể cho hiệu suất lượng tử phát quang cao, phụ thuộc mạnh chất hoạt động bề mặt, phát xạ ổn định, độ tinh khiết màu sắc cao và huỳnh quang phân rã hầu như đơn sắc tại nhiệt độ phòng. Nhìn chung, các phương pháp tổng hợp QDs CdSe có thể điều khiển kích thước một cách tốt nhất hiện nay đều sử dụng kỹ thuật bơm nóng tiền chất. Kỹ thuật này đòi hỏi điều kiện chặt chẽ như nhiệt độ chế tạo cao, thời gian phản ứng nhanh, khó kiểm soát kích thước của QDs. Bên cạnh đó, các yêu cầu nghiêm ngặt rất khó thực hiện do số lượng mầm kết tủa, ligand, môi trường xung quanh. Nó thường được kiểm soát bởi động học phản ứng, có thể bị thay đổi đáng kể trong các điều kiện phản ứng khác nhau [6-8].

Trong báo cáo này, chúng tôi đã khảo sát đặc trưng cấu trúc và tính chất quang của các chấm lượng tử CdSe QDs được tổng hợp bằng kỹ thuật bơm nóng. Phân tích kính hiển vi điện tử truyền qua có độ phân giải cao (HRTEM) cho thấy dị hướng hình dạng phụ thuộc vào kích thước hạt của CdSe QDs. Các trạng thái kích thích thứ nhất đến thứ sáu được xác định thông qua phép đo phổ hấp thụ và so sánh với các mức giam giữ lượng tử được tính toán theo các quỹ đạo s và p. Mỗi tương quan giữa chất lượng chấm lượng tử và tính chất quang của chúng cũng được thảo luận.

Experimental

Hóa chất

Selenium (Se), Tellurium (Te), Tri-n-octylphosphine (TOP), Tri-n-octylphosphine oxide (TOPO), dimethylcadmium (Me_2Cd), bis(trimethylsilyl)selenium [$(\text{TMS})_2\text{Se}$].

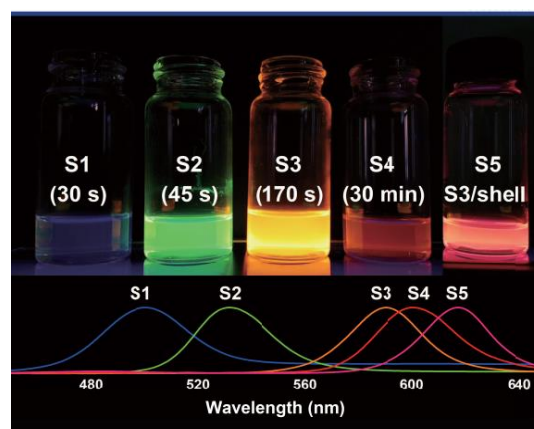
Chế tạo

Se được hòa tan trong TOP tạo thành dung dịch TOPSe. TOPO được sấy khô và đuổi khí trong một bình phản ứng bởi sự nung nóng đến 200 °C trong 20 phút dưới áp suất 1 Torr của khí argon một cách định kỳ. Sau đó nhiệt độ được nâng lên và giữ ổn định ở 300 °C dưới áp suất 1 atm của khí argon. Các dung dịch tiền chất Cd^{2+} và Se^{2-} được tạo thành bằng cách đưa Me_2Cd và TOPSe vào TOP, cả hai dung dịch được trộn lẫn vào nhau và đưa vào một xy lanh. Dung dịch phản ứng trong xy lanh được bơm nhanh vào bình phản ứng (chứa TOPO) đang được khuấy mạnh. Sự bơm nhanh của hỗn hợp phản ứng làm nhiệt độ giảm tức thời nhưng sau đó phục hồi và được giữ ổn định trong khoảng 230-260 °C. Các sản phẩm tạo thành

được làm sạch và chọn lọc kích thước bằng cách ly tâm trong methanol và butanol.

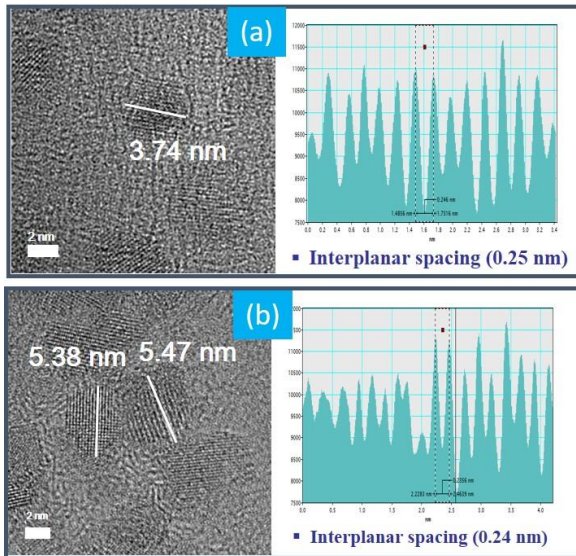
Khảo sát các đặc trưng cấu trúc: Hiển vi điện tử truyền qua TEM (JEM-ARM200F, JEOL- Korea). Phổ nhiễu xạ tia X (XRD) được thực hiện trên hệ đo Siemen D5005 sử dụng bức xạ Cu-K α 1 với bước sóng 0.15406 nm. Phân tích UV-Vis và phổ huỳnh quang (PL) được thực hiện trên máy quang phổ FLAME-S spectrometer (Ocean Optics Inc., Largo, FL, USA). Tất cả các phép đo đều được thực hiện ở nhiệt độ phòng.

Results and discussion

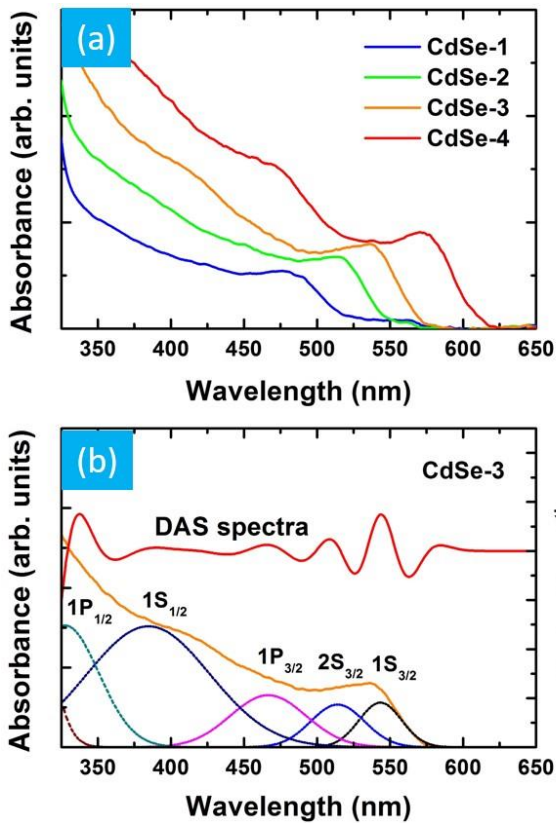


Hình 1: Ảnh kỹ thuật số của các chấm lượng tử dưới sự chiếu sáng bởi ánh sáng kích thích đèn UV36 nm. Hình 1 là ảnh kỹ thuật số màu phát quang dưới đèn tử ngoại UV 365 của các chấm lượng tử chứa Cd ở các thời gian tổng hợp khác nhau. Nhận thấy rằng màu sắc phát quang dưới đèn chiếu sáng UV thay đổi từ màu blue sang màu đỏ. Màu sắc huỳnh quang như hàm phụ thuộc vào thời gian bơm mẫu và kích thước hạt của các chấm lượng tử.

Hình thái cấu trúc của các chấm lượng tử được khảo sát bởi HRTEM như được trình bày trên hình 2 cho các mẫu S3 và S4 (các mẫu S1 và S2 không bao gồm). Nhận thấy rằng CdSe QDs hình thành với độ kết tinh cao và gần như đơn phân tán. Kích thước trung bình ước tính cho các mẫu CdSe-1, CdSe-2, CdSe-3 và CdSe-4 là $2,7 \pm 0,5$ nm ($\sigma = 20\%$), $3,5 \pm 0,6$ nm ($\sigma = 19\%$), $3,7 \pm 0,9$ nm ($\sigma = 26\%$), và $5.4 \pm 0,5$ nm ($\sigma = 11\%$), tương ứng với thời gian tăng trưởng của chúng (tương ứng là 30 giây, 45 giây, 170 giây phút và 30 phút). Hơn nữa, các vân mạng của ảnh HRTEM chỉ ra rằng khoảng cách mặt mạng trung bình được ước tính là $0,25 \pm 0,02$ nm cho tất cả các chấm lượng tử được khảo sát (xem hình bên phải hình 2). Sự sai lệch về giá trị mặt mạng (d-spacing) được gây ra bởi hiệu ứng kích thước [9, 10].



Hình 2: Ảnh HRTEM của các chấm lượng tử CdSe QDs (a) S3 & (b) S4

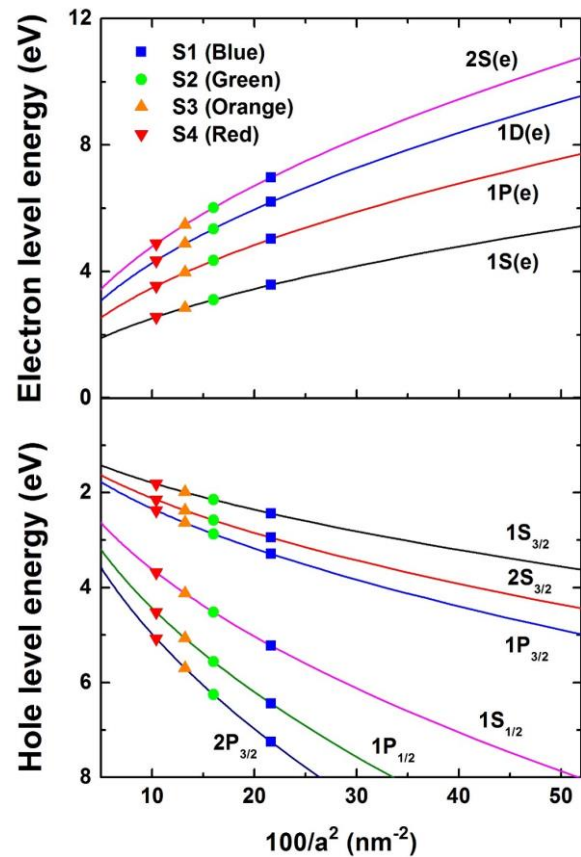


Hình 3: Phổ hấp thụ (a) phổ phân tích vi phân DA-spectra của mẫu CdSe-3 (b)

Hình 3a cho thấy phổ hấp thụ của các chấm lượng tử CdSe QDs có giới hạn OA và TOP tương ứng với các mẫu S1, S2, S3 và S4. Với kích thước ngày càng tăng của CdSe QDs, năng lượng chuyển dời quang học excitonic đầu tiên của các đỉnh hấp thụ (2,54, 2,41, 2,31 và 2,18 eV) và năng lượng của các đỉnh huỳnh quang (2,44, 2,30, 2,18 và 2,06 eV) giảm vì giảm hiệu ứng

giảm giữ lượng tử. Hình 3b cho thấy các cực đại Gauss của chuyển dời quang học trạng thái excitonic thứ nhất đến thứ tư (4^{th}) đối với mẫu CdSe-3 (S3). Các kết quả này thu được bởi kỹ thuật phân tích phổ vi phân bậc 4 từ phổ hấp thụ ban đầu và được vẽ dưới dạng hàm năng lượng. Sự thay đổi vị trí các đỉnh quang phổ thể hiện sự chuyển dịch màu đỏ do hiệu ứng kích thước gây ra với kích thước hạt ngày càng tăng. Mỗi phổ hấp thụ ban đầu có thể được tái tạo từ tổng các đỉnh Gauss.

Các cặp electron-lỗ trống của quá trình chuyển dời quang học xác định thông qua phổ hấp thụ của CdSe QDs. Sự chuyển đổi từ trạng thái lỗ trống sang trạng thái electron phải thỏa mãn các quy tắc lựa chọn đối với sự chuyển đổi quỹ đạo. Trong trường hợp giam giữ lượng tử mạnh, năng lượng lượng tử hóa của quá trình chuyển đổi điện tử phụ thuộc vào bậc của a^{-2} (trong đó a là bán kính của CdSe QDs) [11-14].



Hình 4: Mức năng lượng điện tử và lỗ trống như hàm phụ thuộc vào đường kính chấm lượng tử

Bằng kỹ thuật phân tích phổ vi phân DA-spectra phép giải thích sự phụ thuộc vào hiệu ứng kích thước hạt của các chuyển dời quang học thông qua việc xem xét bởi các kênh tái hợp sau đây: (1) sự tái hợp rời rạc giữa các điện tử và lỗ trống trong quỹ đạo s và p, tương ứng với các chuyển dời quang học $1S[1S_{3/2}(h)-1Se]$,

2S[2S_{3/2}(h)-1Se], và 1P[1P_{3/2}(h)-1Pe]; (2) khi các trạng thái chuyển tiếp bắt đầu được tạo ra, các quá trình tái hợp không phát xạ trở nên chiếm ưu thế bởi quá trình thoát nhiệt của các hạt tải do tán xạ của các hạt tải - phonon quang [15]. Mối tương quan giữa các mức năng lượng của các cặp điện tử lỗ trống (E_{l,k}) và hiệu ứng kích thước hạt của các chấm lượng tử được biểu diễn trên hình 4.

Với sự tăng kích thước các chấm lượng tử CdSe QDs, năng lượng exciton quan sát được của trạng thái kích thích thứ nhất đến thứ tư liên quan đến mức electron 1Se, 1Pe, giảm. Đáng chú ý, năng lượng exciton quan sát được cho chuyển tiếp điện tử thứ nhất đến thứ tư được xác định là 2,1–2,9 eV. Từ hình 3b và hình 4, chúng ta có thể xác định được trạng thái quỹ đạo của các chuyển dời giữa các phân vùng năng lượng. Các chuyển mức năng lượng giữa các phân vùng có thể xác định được bằng kỹ thuật phân tích phổ vi phân (DA spectra) [15, 16]. Kết quả cho thấy màu phát xạ của các NC có sự thay đổi từ vùng màu cam sang đỏ khi tăng thời gian phản ứng. Kết quả này cũng phù hợp với kết quả thu được từ phép đo phổ PL.

Conclusion

Các chấm lượng tử CdSe đã được chế tạo thành công bằng kỹ thuật bơm nóng. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hình thái Các kết quả cho thấy năng lượng vùng cấm của QDs CdSe tăng lên khi kích thước giảm, sự phụ thuộc chủ yếu theo quy luật. Các kết quả tính toán độ rộng khe năng lượng phổ quang học và ảnh HRTEM có sự phù hợp đáng kể có thể chấp nhận được. Khi kích thước của CdSe QDs tăng lên, mức năng lượng của các chuyển dời quang học thứ nhất đến thứ tư giữa các trạng thái electron (1Se và 1Pe) và trạng thái lỗ trống (s- và p-đối xứng) giảm mạnh. Các chấm lượng tử này cho nhiều ứng dụng với các tính chất quang cần được duy trì ổn định, chẳng hạn như LED, Pin mặt trời hoặc nhãn sinh học.

Acknowledgments

This research is funded by Graduate University of Science and Technology, Vietnam Academy of Science and Technology under grant number GUST.STS.ĐT2019-KHVL03.

References

1. Y. Shirasaki, G.J. Supran, M.G. Bawendi, V. Bulovic, *Nat. Photonics*. 7 (2013) 13-23. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2012.328>
2. X. Michalet, F.F. Pinaud, L.A. Bentolilla, J.M. Tsay, S. Doose, J.J. Li, G. Sundaresan, A.M. Wu, S.S. Gambhir, S. Weiss, *Science*, 307 (2005) 538-544. <https://doi.org/10.1126/science.1104274>
3. P. Zrazhevskiy, M. Sena, X.H. Gao, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 4326-4354. <https://doi.org/10.1039/B915139G>
4. A.J. Nozik, *Physica E*. 14 (2002) 115-120. [https://doi.org/10.1016/S1386-9477\(02\)00374-0](https://doi.org/10.1016/S1386-9477(02)00374-0)
5. B.S. Mashford, M. Stevenson, Z. Popovic, C. Hamilton, Z. Zhou, C. Breen, J. Steckel, V. Bulovic, M. Bawendi, S.C-Sullivan, P.T. Kazlas, *Nat. Photonics*. 7 (2013) 407-412. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2013.70>
6. I. Mekis, D.V. Talapin, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *J. Phys. Chem. B*. 107 (2003) 7454-7462. <https://doi.org/10.1021/jp0278364>
7. A.D. Saran, J.R. Bellare, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 369 (2010) 165-175. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.08.020>
8. D.V. Talapin, A.L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *Nano Lett.* 1 (2001) 207-211. <https://doi.org/10.1021/nl0155126>
9. D. Montiel, H. Yang, *J. Phys. Chem. A*. 112 (2008) 9352-9355. <https://doi.org/10.1021/jp802317a>
10. C.B. Murray, C.R. Kagan, M.G. Bawendi, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 30 (2000) 545-610. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.30.1.545>
11. Z. Yu, J. Li, D.B. O'Connor, L.W. Wang, P.F. Barbara, *J. Phys. Chem. B*. 107 (2003) 5670-5674. <https://doi.org/10.1021/jp027392b>
12. L. Brus, *IEEE J. Quantum Electron.* 22 (1986) 1909-1914. <https://doi.org/10.1109/JQE.1986.1073184>
13. G. Schlegel, J. Bohnenberger, I. Potapova, A. Mews, *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002) 137401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.88.137401>
14. A.L. Efros, M. Rosen, *Phys. Rev. B*. 58 (1998) 7120-7135. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.7120>
15. P.R. Wolde, D. Frenkel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 2191-2196. <https://doi.org/10.1039/A809346F>
16. J. van Embden, P. Mulvaney, *Langmuir*, 21 (2005) 10226-10233. <https://doi.org/10.1021/la051081l>