

Mô phỏng phổ phát quang của chấm lượng tử CdSe

- Huỳnh Chí Cường
- Huỳnh Nguyễn Thanh Luận
- Lâm Quang Vinh

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

- Huỳnh Thành Đạt
- Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh

(Bài nhận ngày 20 tháng 03 năm 2013, nhận đăng ngày 27 tháng 03 năm 2014)

TÓM TẮT

Chấm lượng tử CdSe được tổng hợp bằng phương pháp hóa keo sử dụng chất tác nhân bề mặt hữu cơ có chứa nhóm thiol (SH). Phổ quang phát quang mô phỏng sẽ được làm khớp với phổ quang phát quang

của chấm lượng tử CdSe thực nghiệm. Từ kết quả nghiên cứu cho thấy phổ quang phát quang có thể xác định được kích thước hạt, độ phân bố kích thước và các mức năng lượng bề mặt chấm lượng tử.

Từ khóa: Lượng tử CdSe, phổ phát quang, chấm lượng tử, nhóm thiol.

MỞ ĐẦU

Chấm lượng tử (QD's) đã được nghiên cứu rộng rãi và có nhiều ứng dụng trong quang tử học (photonics) cũng như vật liệu chuyển tiếp giữa phân tử và vật liệu khối [5]. Độ rộng vùng cấm của QD's CdSe phụ thuộc mạnh vào kích thước. Tính chất này đã được chứng minh trong lý thuyết và thực nghiệm, mặt khác độ phân bố kích thước hạt cũng ảnh hưởng đến tính chất quang của QD's CdSe. Do đó việc xác định độ phân bố kích thước hạt trong quá trình tổng hợp là cần thiết. Có nhiều phương pháp để xác định kích thước trung bình của hạt nano như nhiễu xạ tia X, từ độ bán rộng của đỉnh, sử dụng công thức Scherrer [13][14]. Tuy nhiên, phương pháp này không cho biết thông tin về phân bố kích thước hạt. Một phương pháp khác là sử dụng ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM), nhưng phương pháp này cũng đòi hỏi chuẩn bị mẫu khá phức tạp đồng thời phá hủy mẫu.

Phổ quang phát quang (PL) là một phương pháp thường dùng để khảo sát các mức năng

lượng của vật liệu, tuy nhiên việc ứng dụng phổ PL trong nghiên cứu QD's vẫn chưa được khai thác như ứng dụng phổ PL trong việc xác định nhanh kích thước của QD's, độ đồng đều kích thước hạt và các khuyết tật trên bề mặt QD's. Ravindran và các cộng sự [9] đã ứng dụng phổ PL nghiên cứu tính chất quang của QD's CdS kết quả cho thấy sự phù hợp giữa lý thuyết mô phỏng phổ PL của QD's CdS với kết quả phổ PL thực nghiệm. Vì vậy trong nghiên cứu này chúng tôi áp dụng mô hình Ravindran cho việc phân tích kết quả phổ PL thực nghiệm của QD's CdSe.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Tính toán

Các công trình nghiên cứu trước đây đã cho thấy, các mức năng lượng của QD's được mở rộng so với vật liệu khối. Theo phép gần đúng sử dụng mô hình khối lượng hiệu dụng, Brus [5, 8, 11, 12], đã đưa ra biểu thức tính năng lượng exciton của một chấm lượng tử hình cầu, bán kính R:

$$E_{(R)} = E_0 + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) \frac{1}{R^2} - \frac{1,2e^2}{\epsilon_2} \frac{1}{R} \quad (1)$$

Trong đó m_e và m_h tương ứng là khối lượng hiệu dụng của điện tử và lỗ trống, e là điện tích điện tử, ϵ_2 là hằng số điện môi của môi trường, E_0 năng lượng vùng cấm của vật liệu khối.

Hàm mật độ trạng thái phổ PL tương ứng với mỗi hạt QD's:

$$g_{(E)} = \frac{A}{\sqrt{2\pi}\Gamma} \exp \left[-\frac{(E - E_0)^2}{2\Gamma^2} \right] \quad (2)$$

Trong đó Γ là tham số biểu diễn độ mở rộng tự nhiên. Độ bán rộng vạch phổ PL (FWHM) có dạng hàm Gauss bằng $0,5101\Gamma$ [9], tham số A trong biểu thức (2) là hằng số chuẩn hóa.

Phổ PL của hệ chấm lượng tử là sự chồng chập của các phát xạ riêng của từng hạt. Tuy nhiên trong thực tế kích thước các hạt QD's phân bố không đồng đều, dẫn đến phổ PL bị mở rộng. Ravindran và các cộng sự [9] đã đưa ra hệ thức tổng quát phổ PL bằng cách tích phân hàm $G_{(E)}$, theo biểu thức (3)

$$G_{(E)} = \int P_{(R)} \cdot g_{(E,R)} dR \quad (3)$$

trong đó hàm $g_{(E,R)}$ được xác định từ biểu thức (2) và $P_{(R)}$ là hàm phân bố kích thước hạt.

Hàm phân bố của kích thước hạt $P_{(R)}$ có thể xem như là hàm phân bố Gauss với bán kính trung bình R_0 và độ lệch chuẩn σ_R [3]:

$$P_{(R)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_R} \exp \left[-\frac{(R - R_0)^2}{2\sigma_R^2} \right] \quad (4)$$

Phổ PL mô phỏng hệ nhiều hạt QD's CdSe với phân bố kích thước khác nhau, có thể được thực hiện thông qua các biểu thức (2), (3) và (4) với các thông số $E_0=1,74$ eV là độ rộng vùng cấm của vật liệu khối CdSe, $m_e = 0,13 m_0$, $m_h = 0,4m_0$ và $\epsilon_2 = 10,6$ [1, 3, 4, 11] là hằng số điện môi, tham số Γ có thể xác định từ phổ PL thực nghiệm

của vật liệu khối CdSe, theo Robert W và các cộng sự [7] Γ bằng 0,36 eV. Độ phân tán của kích thước hạt của hệ được xác định từ biểu thức:

$$P = \frac{\sigma_R}{R_0}$$

Thực nghiệm

QD's CdSe được tổng hợp bằng phương pháp bốc hóa học [2][6] với thioglycol là chất bao, với 0.2 g $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ được hòa tan trong 14 ml H_2O . Sau khi khuấy trong 10 phút, cho 0,31 ml chất bao $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ vào dung dịch trên, thu được dung dịch màu nâu đỏ (Dung dịch 1). Đồng thời, Dung dịch 2 được chuẩn bị từ 1,01 g $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cd} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hòa tan trong 12 ml $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$. Các hóa chất sử dụng từ sản phẩm thương mại của hãng Merck. QD's CdSe được hình thành bằng cách trộn hai Dung dịch 1 và 2, dung dịch hỗn hợp sẽ tạo thành dung dịch màu vàng chanh [2]. Nhằm chế tạo điện cực anode quang trong pin mặt trời, dung dịch QD's CdSe được hấp phụ lên màng điện cực trong suốt FTO/ TiO_2 bằng phương pháp lắng đọng hóa học. Màng FTO/ TiO_2 /QD's CdSe hình thành và được sấy khô ở 100°C để loại bỏ ảnh hưởng của các hợp chất hữu cơ [10]. Phổ PL của màng FTO/ TiO_2 / QD's CdSe và dung dịch QD's CdSe được đo bằng cách sử dụng nguồn kích thích Laser He-Cd bước sóng kích thích 325 nm, tín hiệu phổ PL tán xạ được thu nhận bởi hệ thấu kính chuẩn trực và hội tụ trên khe của quang phổ kế iHR320 (Horiba). Phổ hấp thụ được ghi bằng quang phổ kế Hallo RB10. Ảnh TEM được chụp bằng kính hiển vi điện tử JEM – 1400. Kết quả nhiễu xạ tia X thu được từ nguồn $\text{CuK}\alpha$ với bước sóng $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$.

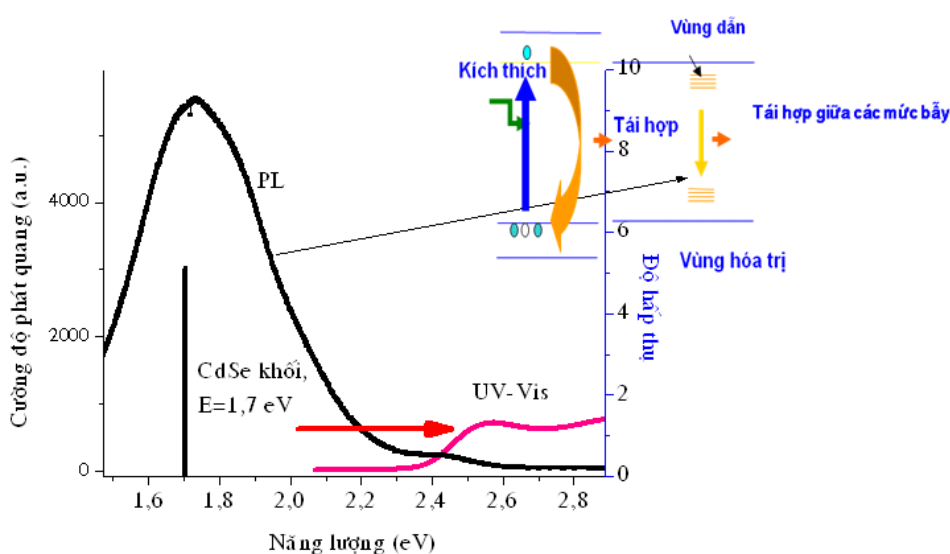
Sử dụng ngôn ngữ lập trình Matlab, với kích thước và độ phân bố kích thước cho trước thì phổ PL mô phỏng từ biểu thức (3) được so sánh với kết quả thực nghiệm.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

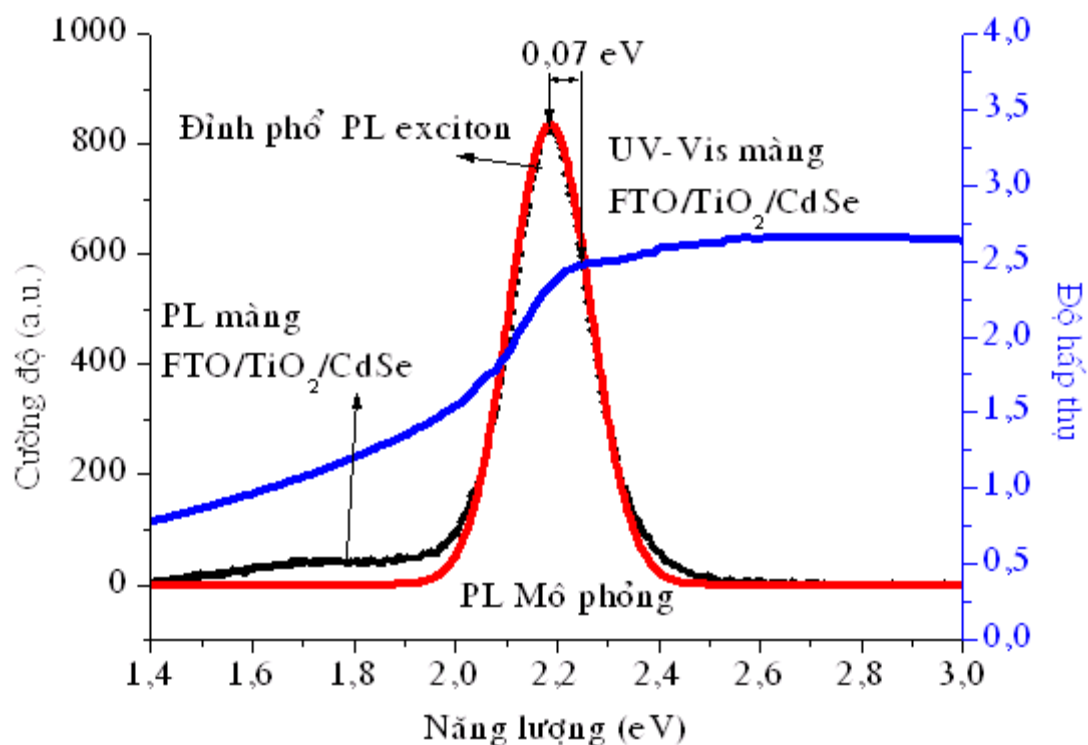
Hình 1 cho thấy đỉnh phổ hấp thụ của dung dịch QD's CdSe tại 2,58 eV (480 nm) bị dịch về phía bước sóng xanh so với đỉnh hấp thụ 1,7 eV (712 nm) của vật liệu khối CdSe. Điều này cho thấy có sự giam hãm lượng tử làm cho độ rộng vùng cấm bị mở rộng, và cho phép đã có sự hình thành QD's CdSe. Ảnh TEM (Hình 3) và giản đồ nhiễu xạ tia X (Hình 4) khẳng định thêm sự hình thành tinh thể QD's CdSe.

Hình 1 cũng cho thấy phổ PL thực nghiệm của dung dịch QD's CdSe có dạng phổ khá rộng,

có thể do sự tái hợp của điện tử và lỗ trống tại các mức khuyết tật gây ra hoặc do các hợp chất hữu cơ và sulfur tồn tại trong cấu trúc QD's CdSe. Đỉnh exciton từ phổ PL thực nghiệm có cường độ rất nhỏ ở vị trí gần đỉnh phổ hấp thụ UV-Vis. Hình 2 biểu diễn phổ hấp thụ, phổ PL mô phỏng và phổ PL thực nghiệm của màng anốt quang FTO/TiO₂/QD's CdSe sau khi nung trong chân không tại 100⁰C. Từ Hình 2 ta thấy đỉnh exciton trong phổ PL thực nghiệm của QD's CdSe đã xuất hiện rõ ràng khi các hợp chất hữu cơ bị loại bỏ.



Hình 1. Phổ PL và phổ hấp thụ UV-Viss thực nghiệm của dung dịch QD's CdSe

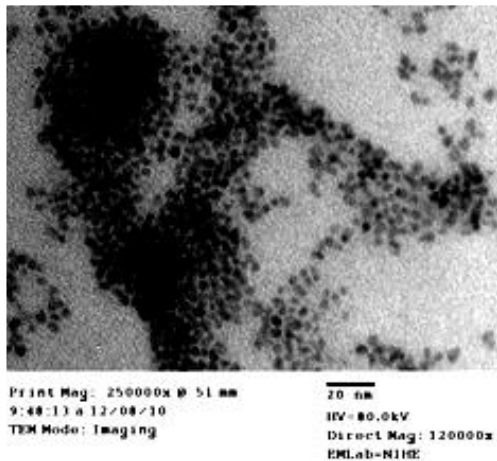


Hình 2. Phổ hấp thụ, PL mô phỏng và thực nghiệm của màng FTO/TiO₂/QD's CdSe.

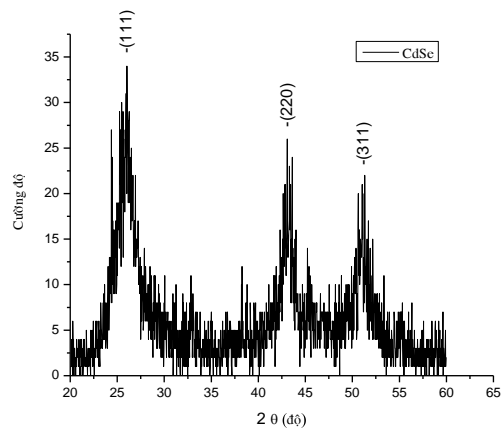
Hình 2 cũng cho thấy đỉnh hấp thụ dịch về phía bước sóng đỏ tại 2,25 eV (550 nm) so với phổ hấp thụ dung dịch QD's CdSe tại 2,58 eV (480 nm) vì vậy kích thước hạt QD's CdSe trên màng FTO/TiO₂/ QD's CdSe tăng trong quá trình nung, mặt khác đỉnh exciton phổ PL thực nghiệm có sự dịch chuyển Stoke 0,07 eV so với đỉnh phổ hấp thụ.

Trong Hình 2 ta thấy phổ PL mô phỏng (màu đỏ) hoàn toàn khớp với phổ PL thực nghiệm. Kết quả cho kích thước hạt nano trung bình là 4,2 nm

và độ phân bố kích thước là 5%. Một phương pháp khác dùng để xác định kích thước là từ giản đồ nhiễu xạ tia X. Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu màng FTO/TiO₂/ QD's CdSe nung tại 100⁰C trong Hình 4 cho thấy xuất hiện 3 đỉnh nhiễu xạ tương ứng (111), (220), (311). Điều này khẳng định sự hình thành tinh thể QD's CdSe cấu trúc lập phương [13, 14]. Từ biểu thức Scherrer [14], kích thước hạt của QD's CdSe được xác định khoảng 4,2 nm. Kết quả này phù hợp với phương pháp phổ PL và ảnh TEM (Hình 3).



Hình 3. Ảnh TEM của màng QD's CdSe tại 100°C



Hình 4. Giải đồ nhiễu xạ tia X của của màng QD's CdSe tại 100°C

KẾT LUẬN

Bằng phương pháp mô phỏng và thực nghiệm của phổ PL, kích thước hạt trung bình và phân bố kích thước hạt có thể được xác định nhanh và không phải phá hủy mẫu, đồng thời qua

công trình nghiên cứu này cho thấy phổ PL có thể được ứng dụng trong nghiên cứu tính chất quang của QD's CdSe.

Simulation of the luminescence spectrum of CdSe quantum dots

- **Huynh Chi Cuong**
- **Huynh Nguyen Thanh Luan**
- **Lam Quang Vinh**
University of Science, VNU-HCM
- **Huynh Thanh Dat**
Viet Nam National University-Ho Chi Minh City

ABSTRACT

CdSe quantum dots were prepared via a colloidal route using an organic capping agent consist thiol group (SH). We explicitly calculated the exciton binding energy and we incorporate the exciton contribution then combined it with quantum confinement model and surface states to see its effect on photoluminescence. The results obtained by using MATLAB programming. Calculations took place at room temperature on small quantum dots (1 - 5 nm). In conclusion, our

results are quite new and it effect some of the feature that has quite close correspondence with the experimental. The results are also in conformity with other theoretical and experimental investigations. This study shows the applications of photoluminescence spectrum in determination the size of nano particle, distribution of size and surface energy level of CdSe quantum dots.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. E. Lifshitz, I. Dag, I. Litvin, G. Hodes, S. Gorer, R. Reinfeld, M. Zelnor, H. Minti, Optical properties of CdSe nanoparticle films prepared by chemical deposition and sol-gel methods, *Chemical Physics Letters*, 288, 188-196 (1998).
- [2]. S. S. Ashtaputre, A. Deshpande, S. Marathe, M. E. Wankhede, J. Chimanpure, R. Pasricha, J. Urban, S. K. Haram, S. W. Gosavi and S. K. Kulkarni, Synthesis and analysis of ZnO and CdSe nanoparticles, *Pramana Journal of Physics.*, 65, p 615-620 (1997).
- [3]. J. Park, K. H. Lee, J. F. Galloway, P. C. Searson, Synthesis of cadmium selenide quantum dots from a non-coordinating solvent: growth kinetics and particle size distribution, *J. Phys. Chem. C*, 112, 17849–17854 (2008).
- [4]. L. Marin, R. Riera and S. A. Cruz, Confinement of excitons in spherical quantum dots, *J. Phys Condens. Matter* 10, 1349–1361 (1998).
- [5]. L. E. Brus, Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state, *J. Chem. Phys*, 80, 4403-4407 (1984).
- [6]. M.F. Kotkata, A.E. Masoud, M.B. Mohamed, E.A. Mahmoud, Structural characterization of chemically synthesized CdSe nanoparticles, *Physica E*, 41, 604-645 (2009).
- [7]. R. W. Meulenberg and G. F. Strouse, Pressure-induced electronic coupling in CdSe

- semiconductor quantum dots, *Physical Review*, 66, 035317-035322 (2002).
- [8]. S. Sapra, D.D. Sarma, Evolution of the electronic structure with size in II-VI semiconductor nanocrystals, *Physical Review B*, 69, 125304-125310 (2004).
- [9]. T.R. Ravindran, A. K. Arora, B. Balamurugan, B.R. Mehta, Inhomogeneous broadening in the photoluminescence spectrum of CdSe nanoparticles, *NanoStructured Materials.*, 11, 603-609 (1999).
- [10]. T. Toyoda, J. Kobayash, Q. Shen, Correlation between crystal growth and photosensitization of nanostructured TiO₂ electrodes using supporting Ti substrates by self-assembled CdSe quantum dots, *Thin Solid Films*, 516, 2426-2431 (2008).
- [11]. Y. Nosaka, Finite depth spherical well model for excited States of ultrasmall semiconductor particles, an application, *The Journal of Physical Chemistry*, 91, 5054-5058 (1991).
- [12]. Y. Kayanuma, Quantum size effects of interacting electrons and holes semiconductor microcrystal with spherical shape, *Physical Review B*, 38, 9797-9805 (1988).
- [13]. S. Neeleshwar, C.L. Chen, C.B. Tsai, Y.Y. Chen, Size-dependent properties of CdSe quantum dots, *Physical Review B*, 71, 201307-201311 (2005).
- [14]. N. Dipesh, Structural and optical investigation of CdSe quantum dots”, *Kathmandu University Journal of Science, Engineering And Technolog*, 8, 83-88 (2012).