TRƯỜNG ĐẠI HỌC SÀI GÒN
TẠP CHÍ KHOA HỌC
ĐẠI HỌC SÀI GÒN
ISSN 1859 - 3208
Số 77 (06/2021)

SAIGON UNIVERSITY
SCIENTIFIC JOURNAL
OF SAIGON UNIVERSITY
No. 77 (06/2021)

Email: tcdhsg@sgu.edu.vn ; Website: http://sj.sgu.edu.vn/

CHẤM LƯỢNG TỬ ZnSe CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT

Synthesis of ZnSe quantum dots by hydrothermal method

TS. Phạm Thị Thủy[(1)], TS. Trần Thị Kim Chi[(2)], ThS. Bùi Thị Thu Hiền[(3)]
[(1)]Trường Đại học Sài Gòn
[(2),(3)]Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Hà Nội

TÓM TẮT

Nghiên cứu này trình bày các kết quả nghiên cứu chế tạo và cấu trúc, vi hình thái của các chấm lượng tử ZnSe. Các chấm lượng tử ZnSe đã được chế tạo thành công bằng phương pháp thủy nhiệt tại nhiệt độ 140^{o}C trong 3 giờ, sử dụng tiền chất muối kẽm axetat và bột selen. Kết quả đo giản đồ nhiễu xạ tia X, phổ tán xạ Raman cho thấy các chấm lượng tử ZnSe chế tạo được có cấu trúc tinh thể lập phương giả kẽm, ảnh STEM-mapping chứng tỏ ZnSe đơn pha. Kết quả ghi ảnh hình thái HR-TEM chỉ ra rằng các chấm lượng tử ZnSe có dạng tựa cầu với kích thước trung bình khoảng 4 nm.

Từ khóa: *chấm lượng tử, chất bán dẫn, thủy nhiệt, ZnSe*

ABSTRACT

This paper presents the synthesis and characterization of ZnSe quantum dots (QDs) prepared via the hydrothermal method using zinc acetate and selenium powder as precursors at 140^{o}C for 3 hours. The structure and morphology properties of ZnSe QDs were investigated by using high-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM), X-Ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy. STEM-mapping images indicated the existence of the Zn and Se. The results show that the near sphere obtained ZnSe QDs has a zinc blende crystalline structure with a mean size of about 4 nm.

Keywords: *quantum dots, semiconductor, hydrothermal, ZnSe*

1. Giới thiệu

Chấm lượng tử bán dẫn hợp chất II-VI như CdSe, CdTe, CdS đã được nghiên cứu mạnh mẽ trong khoảng ba thập kỷ qua bởi khả năng ứng dụng chúng trong chế tạo các linh kiện quang điện tử như điốt phát quang, laser điốt, pin mặt trời, màn hình hiển thị... cũng như trong đánh dấu huỳnh quang y-sinh [1-6]. Hệ vật liệu này đã được nhiều nhà khoa học trong và ngoài nước chế tạo thành công, phát huỳnh quang hiệu suất cao (~30-85%) trong vùng khả kiến, trải trong vùng phổ xanh-đỏ phụ thuộc vào kích thước hạt [1-6]. Tuy nhiên, thực tế rất khó chế tạo được các chấm lượng tử này phát quang mạnh trong vùng cực tím và xanh da trời. Hơn nữa, các chấm lượng tử nói trên đều chứa nguyên tử có độc tính cao như Cd, làm hạn chế những ứng dụng trong lĩnh vực y-sinh [6-8]. Gần đây, đã có một số công bố về chấm lượng tử bán dẫn ZnSe, là loại vật liệu cùng họ hợp chất II-VI nhưng đã thay Zn cho Cd. ZnSe là một bán dẫn có vùng cấm thẳng với độ rộng vùng cấm 2,7 eV ở nhiệt độ phòng, có khả năng phát quang mạnh ánh sáng màu xanh

Email: phamthithuy@sgu.edu.vn

da trời [9]. Vì vậy, chấm lượng tử ZnSe là một trong những lựa chọn để thay thế cho hệ vật liệu trên. Về công nghệ chế tạo, chấm lượng tử ZnSe đã được chế tạo bằng nhiều phương pháp khác nhau như phương pháp thủy nhiệt [13-17], phương pháp hóa ướt [18-21] hay phương pháp sử dụng dung môi có nhiệt độ sôi cao [22-23]... nhưng thủy nhiệt là phương pháp khá đơn giản, chi phí thấp lại có thể điều chế các vật liệu với độ tinh khiết cao. Trong nghiên cứu này chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu chế tạo chấm lượng tử ZnSe bằng phương pháp thủy nhiệt ở 140^{o}C trong 3 giờ. Kết quả phân tích thành phần, nghiên cứu cấu trúc và hình thái cũng được đề cập để thảo luận.

2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất

Các hóa chất được sử dụng để chế tạo chấm lượng tử ZnSe: Bột Selen (99,99%, Sigma–Aldrich), $NaBH_4$ (98%, Merck), NaOH (99%, Merk), 3-Mercaptopropionic acid (MPA) (≥99%, Sigma Aldrich), Kẽm axetat (99,99%, Merck), Axeton (99%, Merck), Methanol (99%, Merk).

2.2. Quy trình chế tạo

Chấm lượng tử ZnSe được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt. Quy trình chế tạo gồm các bước cụ thể như sau:

- Bước 1: Cho 0,001 mol muối kẽm axetat và 50 ml nước cất vào bình thủy tinh dung tích 100ml. Sử dụng máy khuấy từ để hòa tan muối kẽm. Sau đó, bổ sung thêm chất hoạt động bề mặt với tỉ lệ Zn^{2+}:MPA là 1:1,2. Điều chỉnh pH của dung dịch là 11 bằng cách thêm từ từ dung dịch NaOH 5M vào bình.

- Bước 2 : Hòa tan 0,001 mol Se và 0,001 mol $NaBH_4$ trong 10 ml nước cất ở một bình thủy tinh khác để thu được dung dịch NaHSe.

- Bước 3 : Đổ nhanh dung dịch NaHSe vào bình thủy tinh chứa dung dịch chứa Zn^{2+}/MPA. Hỗn hợp sau đó được đưa vào bình Teflon và được đem đi ủ nhiệt ở nhiệt độ 140 ^{o}C trong thời gian 3 giờ. Mẫu được ủ bằng lò thủy nhiệt Memmert UN55, hoạt động trong chế độ điện xoay chiều 220 V, tần số 50 Hz, công suất 1000 W. Khi quá trình ủ nhiệt kết thúc, bình thủy nhiệt được để nguội tự nhiên về nhiệt độ phòng. Sản phẩm thu được là dung dịch có chứa các chấm lượng tử ZnSe.

2.3. Các phương pháp nghiên cứu tính chất

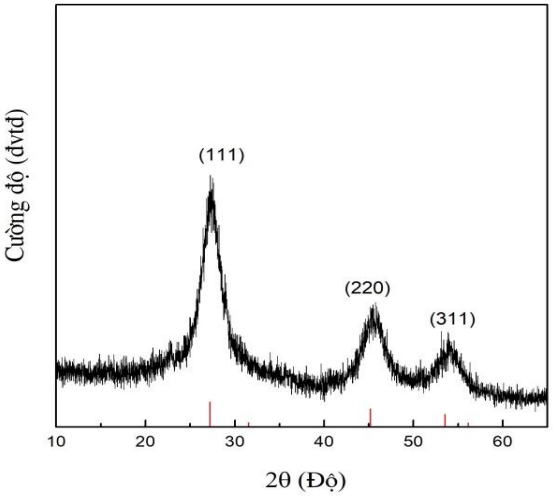
Mẫu sau khi chế tạo được tiến hành nghiên cứu tính chất thông qua nghiên cứu cấu trúc và hình thái. Cấu trúc của các chấm lượng tử ZnSe được xác định bằng việc ghi giản đồ nhiễu xạ tia X và đo phổ tán xạ Raman. Giản đồ nhiễu xạ được đo bằng máy D8 ADVANCE của Viện hóa học - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Phổ tán xạ Raman được đo bằng thiết bị LabRam HR Evolution, sử dụng nguồn kích laser 532 nm thuộc Bộ môn Vật lí Chất rắn, Khoa Vật lí, trường Đại học Sư phạm Hà Nội. Ảnh hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao (HR-TEM) và STEM-mapping được nghiên cứu trên hệ JEM 2100 - JEOL Nhật Bản tại Viện Khoa học vật liệu - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

3. Kết quả và thảo luận

Trong khi thực hiện thí nghiệm, chúng tôi đã tiến hành khảo sát ảnh hưởng của điều kiện chế tạo đến tính chất quang của vật liệu như tỉ lệ tiền chất Zn:Se, tỉ lệ tiền chất và chất hoạt động bề mặt Zn^{2+}:MPA, nhiệt độ thủy nhiệt và thời gian thủy nhiệt. Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng chấm lượng tử ZnSe có chất lượng tốt, phát huỳnh quang tốt nhất là các chấm lượng tử được

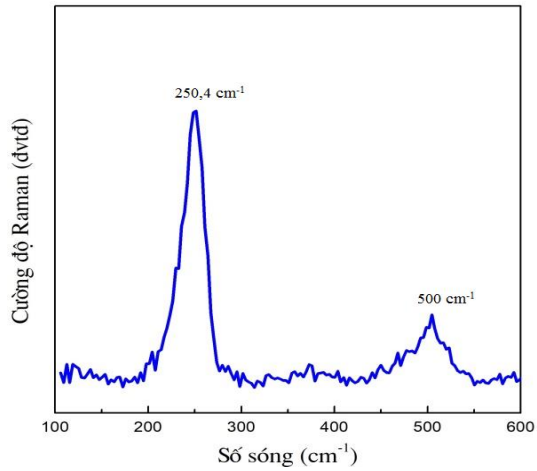
chế tạo với tỉ lệ Zn:Se = 1:1, tỉ lệ Zn^{2+}:MPA = 1:1,2, nhiệt độ ủ nhiệt 140°C, thời gian ủ nhiệt 3 giờ. Sau đây là các kết quả nghiên cứu được thực hiện trên mẫu phát quang.

Hình 1 trình bày giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu ZnSe được chế tạo ở 140°C trong 3 giờ với các tỉ lệ tiền chất Zn:Se = 1:1 và Zn^{2+}:MPA = 1:1,2.



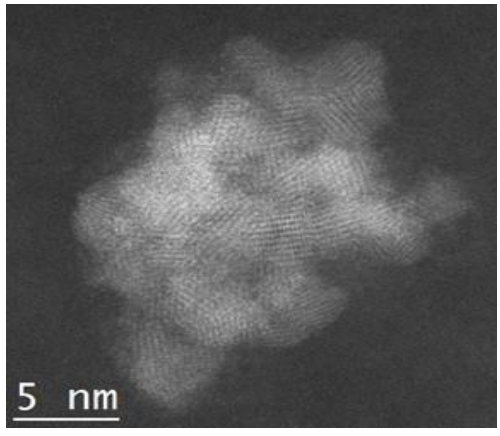
Hình 1. *Giản đồ nhiễu xạ tia X của chấm lượng tử ZnSe*

Kết quả từ giản đồ nhiễu xạ cho thấy ZnSe đã được hình thành có cấu trúc lập phương giả kẽm với các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng tại các mặt (111), (220), (311) tương ứng với các góc nhiễu xạ 2θ = 27,2°; 45,5; 53,8. Vị trí các đỉnh nhiễu xạ tương ứng với các pha tinh thể trùng với thông tin trên thẻ chuẩn (98-009-1252) và tương đồng với một số công bố khoa học về vật liệu ZnSe [17], [22-25]. Tuy nhiên, với mẫu ZnSe chế tạo trong nghiên cứu này có độ rộng vạch phổ nhiễu xạ lớn. Nguyên nhân của sự mở rộng này được cho là do kích thước nhỏ của hạt vật liệu. Sử dụng công thức Scherrer ta có thể tính được kích thước hạt $D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta}$ trong đó D là kích thước hạt, λ là bước sóng của tia X (λ = 1,542 Ao), β là độ rộng bán cực đại của vạch và θ là góc nhiễu xạ. Áp dụng cho đỉnh nhiễu xạ cực đại ở góc 2θ = 27,2° tương ứng với mặt phẳng mạng (111) ta tính được kích thước hạt trung bình khoảng 4 nm.



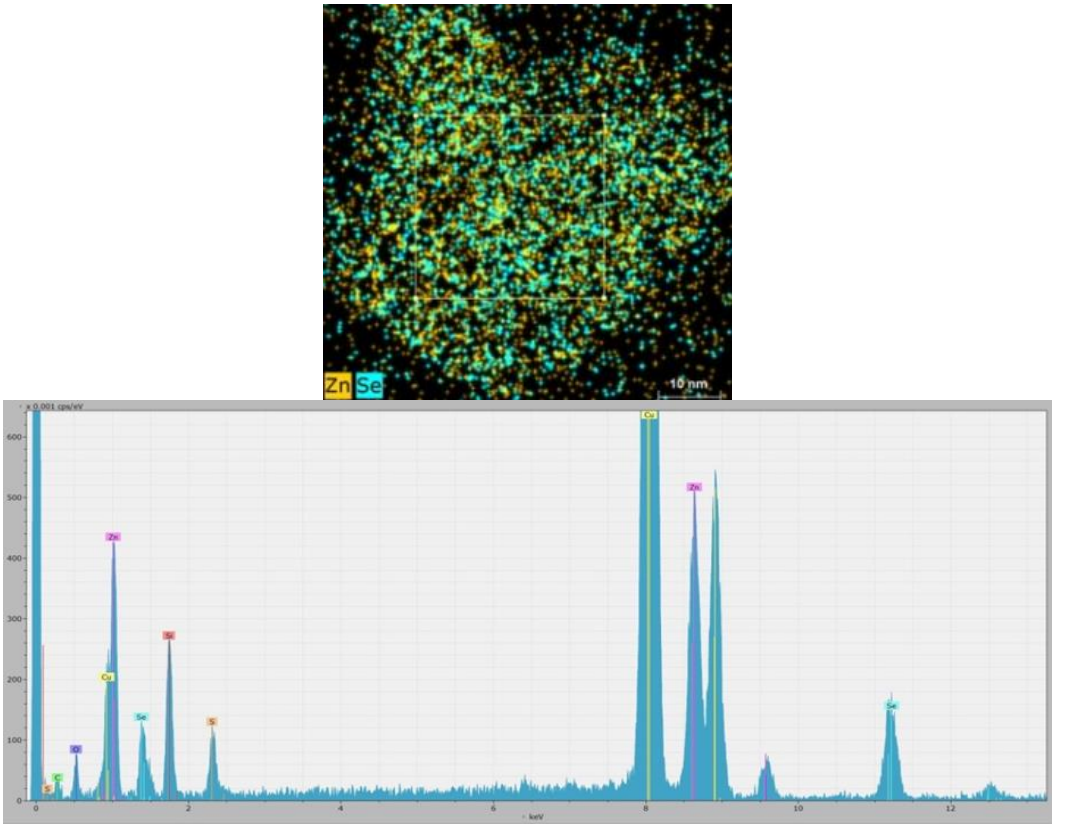
Hình 2. *Phổ tán xạ Raman của chấm lượng tử ZnSe*

Cấu trúc của mẫu được tiếp tục nghiên cứu bằng phép đo phổ tán xạ Raman. Kết quả đo phổ được trình bày trên Hình 2. Phổ tán xạ thể hiện các mode dao động đặc trưng của ZnSe tại 250,4 cm^{-1} và 500 cm^{-1} tương ứng với dao động quang dọc LO và 2LO. Các kết quả này hoàn toàn phù hợp với các công bố về Raman của chấm lượng tử ZnSe [26-27].



Hình 3. *Ảnh hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao (HR-TEM) của các chấm lượng tử ZnSe*

Hình 3 là ảnh hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao của mẫu ZnSe chế tạo được. Kết quả cho thấy các chấm lượng tử ZnSe chế tạo được có hình dạng tựa cầu, có kích thước đường kính khoảng 4 nm, phù hợp với kích thước hạt xác định từ giản đồ nhiễu xạ tia X ở trên. Hơn nữa, mặt phẳng mạng tinh thể của ZnSe cũng được quan sát rất rõ từ Hình 3, cho thấy mẫu ZnSe chế tạo được có cấu trúc tinh thể.



Hình 4: *Ảnh STEM-mapping của chấm lượng tử ZnSe*

Hình 4 là ảnh STEM-mapping của chấm lượng tử ZnSe. Kết quả cho thấy ZnSe chế tạo được là đơn pha (Cu là lưới đồng đặt mẫu, O là nguyên tố có thể có trong quá trình xử lý mẫu để đo).

4. Kết luận

Chấm lượng tử ZnSe đã được chế tạo thành công bằng phương pháp thủy nhiệt tại nhiệt độ 140^{o}C trong thời gian 3 giờ, với các tỉ lệ tiền chất Zn:Se = 1:1 và Zn^{2+}:MPA = 1:1,2. Kết quả nghiên cứu hình thái bằng việc ghi ảnh hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao, phân tích thành phần bằng ảnh STEM-mapping và kết quả nghiên cứu cấu trúc qua việc ghi giản đồ nhiễu xạ tia X, đo phổ tán xạ Raman đều khẳng định vật liệu chế tạo được là đơn pha có chất lượng tốt.

Lời cảm ơn

Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ kinh phí của Trường Đại học Sài Gòn, đề tài mã số CS2020-7.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Akeel M. K., "Fabrication of Quantum dots light emitting device by using CdTe quantumdots and organic polymer", *Journal of Nano Research*, 50, 48-56, 2017.

[2] Hk J., Mohamed A.C., A K. A., "Fabrication, characterization, and optimization of CdS and CdSe quantum dot-sensitized solar cells with quantum dots prepared by successive ionic layer adsorption and reaction", *International Journal of Photoenergy*, 1-14, 2014.

[3] Zhang Y., Zhang H., Ma M., Guo X., Wang H., "The influence of ligands on the preparation and optical properties of water-soluble CdTe quantum dots", *Applied Surface Science*, 255, 4747–4753, 2009.

[4] Talapin D. V., "Experimental and theoretical studies on the formation of highly luminescent II-VI, III-V and core-shell semiconductor nanocrystals", PhD. Thesis, University of Hamburg, Germany, 2002.

[5] Karan S., Pramod K. S., Hee W. R., B. B., "Synthesis, characterization and application of CdSe quantum dots", *Journal of industrial and engineering Chemistry*, 4188-4193, 2014.

[6] Matthew L. L., Thomas E. M., Theodora K. K., Chih H. H., and Chia Y. W., "Simple synthesis of CdSe quantum dots", *Journal of Chemical Education*, 91, 274-279, 2014.

[7] Rogach A. L., Franzl T., Klar T. A., Feldmann J., Gaponik N., Lesnyak V., Shavel A., Eychmuller A., Rakovich Y. P., Donegan J. F., "Aqueous synthesis of thiol-capped CdTe nanocrystals: State-of-the-art", *The Journal of Physical Chemistry C*, 111, 14628-14637, 2007.

[8] Qian H., Li L., Ren J., "One-step and rapid synthesis of high quality alloyed quantum dots (CdSe/CdS) in aqueous phaase by microwave irradiation with controllable temperature", *Materials Research Bulletin*, 40, 1726-1736, 2005.

[9] Jafar A., K R and P V. K., "Synthesis and characterization of ZnSe nanoparticles by co-precipitation method", *Journal of Nanoscience and Technology*, 2, 148-150, 2016.

[10] Feng Z and Jicun R., "Significant improvement in photoluminescence of ZnSe(S) alloyed quantum dots prepared in high pH solution", *Luminescence*, 25, 378–383, 2010.

[11] Aqiang W., Huaibin S., Shuaipu Z., Qingli L., Hongzhe W., Lei Q., Jinzhong, Niu and Lin S. L., "Bright, Efficient, and Color-stable Violet ZnSe-Based Quantum Dots Light-Emitting Diodes", *Nanoscale*, 7, 2951-2959, 2015.

[12] Young W. J., Ja E. K and Jinwoo C., "One-step synthesis of size tuned zinc selenide quantum dots *via* a temperature controlled molecular precursor approach", *Chemical Communication*, 14, 1243-1244, 2000.

[13] Bohua D., Lixin C., Ge S and Wei L., "Facile synthesis of highly luminescent UV-blue emitting ZnSe/ZnS core/shell quantum dots by a two-step method", *Chemical Communications*, 46, 7331–7333, 2010.

[14] Fuzhong G., Lu S., Heng R and Huamen C., "Hydrothermal synthesis and photoluminescence properties of Cu-doped ZnSe quantum dots using glutathione as stabilizer", *Materials Express*, 8, 562-566, 2018.

[15] Lin Y., Jianguo .Z and Dingquan X., "Microemulsion-mediated hydrothermal synthesis of ZnSe and Fe-doped ZnSe quantum dots with different luminescence characteristics", *RSC Advances*, 2, 8179-8188,2012.

[16] Juliana J. A., Aluízio G. B. J., Breno J. A. P. B., Clayton A. A. F., Elisa S. L., Patrícia M. A. F., Adriana F., Beate S. S., "Biocompatible Water Soluble UV-Blue Emitting ZnSe Quantum Dots for Biomedical Applications", *Proceedings of SPIE*, 7575, 757507-757512, 2010.

[17] Igor M. R. M., Paulo E. C. F., Maria A. B. L. S., Goreti P., Giovannia A.L. P., Adriana F., Beate S. S., "Highly fluorescent positively charged ZnSe quantum dots for bioimaging", *Journal of Luminescence*, 201, 284-289, 2018.

[18] K. Senthilkumar, Kalaivani T., Kanagesan S., Balasubramanian V., "Synthesis and characterization studies of ZnSe quantum dots", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 23, 2048–2052, 2012.

[19] Fakhrurrazi A., Josephine L. Y. C., Zainal A. T., W. W. W. Y., Fakhrurrazi A., Josephine L. Y. C., Zainal A. T., Leongyongjian, Leehankee, Chang F. D and Burhanuddin Y. M., "Optical Characterization of Colloidal Zinc Selenide Quantum Dots Prepared", *Sains Malaysiana*, 45(8), 1191–1196, 2016.

[20] X. Wang, X. L. Ma, X. Feng, and Y. F. Zheng, "Controlled Synthesis and Characterization of ZnSe Quantum Dots", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 10, 7812–7815, 2010.

[21] Pushpendra K and Kedar S., "Wurtzite ZnSe quantum dots: Synthesis, characterization and PL properties", *Journal of optoelectronic and Biomedical Materials*, 1(1), 59 – 69, 2009.

[22] Mahesh V., D. Patidar, K. B. Sharma, and N. S. Saxena, "Synthesis, Characterization and Optical Properties ofCdSe and ZnSe Quantum Dots", *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, 10, 1–7, 2017.

[23] K. Saikia, P. Deb, E. Kalita, "Facile synthesis of highly luminescent ZnSe(S) alloyed quantum dot for biomedical imaging", *Current Applied Physics*, 13, 925-930, 2013.

[24] Lingcong S., Chunrui W., Jiale W., Zebo F and Huaizhong X., "Temperature-Dependent Raman Scattering of ZnSe Nanowires", *Advances in Materials Physics and Chemistry,* 6, 305-317, 2016.

[25] G Y. Lan, Y W Lin, Y F Haung, H T Chang, "Photo-assisted synthesis of highly flourescent ZnSe(S) quantum dots in aqueous solution", *Journal of Materials Chemistry*, 17, 2661-2666, 2007.

[26] Ke G., David F. K., and Anne M. K., "Nonuniform Excitonic Charge Distribution Enhances Exciton–Phonon Coupling in ZnSe/CdSe Alloyed Quantum Dots", *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 8, 626−630, 2017.

[27] Ni L., Ling X., Hongyu W., Jun X., Weining S., Zhongyuan M and Kunji C., "Sensitization enhancement of europium in ZnSe/ZnS core/shell quantum dots induced by efficient energy transfer", *Luminescence,* 29, 1095-1101, 2014.

Ngày nhận bài: 05/01/2021 Biên tập xong: 15/6/2021 Duyệt đăng: 20/6/2021