

# NGHIÊN CỨU HÌNH THÁI VÀ TÍNH CHẤT QUANG CỦA HẠT NANO PEROVSKITE VÔ CƠ $CsPbX_3$ ( $X=Cl, Br, I$ ) VÀ $CsPbBr_3$ PHA TẠP COBALT CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP HÓA MỘT BƯỚC

## STUDY ON STRUCTURAL MORPHOLOGY AND OPTICAL PROPERTIES OF INORGANIC PEROVSKITE NANOCRYSTALS $CsPbX_3$ ( $X=Cl, Br, I$ ) AND COBALT DOPED $CsPbBr_3$ VIA ONE STEP SYNTHESIS METHOD

Nguyễn Cao Ngọc Hồng<sup>2</sup>, Nguyễn Minh Vương<sup>2</sup>, Phạm Xuân Việt<sup>1</sup>, Bùi Xuân Thành<sup>1</sup>,  
Dương Thanh Tùng<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Viện Tiên tiến khoa học và công nghệ, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

<sup>2</sup>Khoa Khoa học tự nhiên, Trường Đại học Quy Nhơn

Đến Tòa soạn ngày 16/07/2021, chấp nhận đăng ngày 05/09/2021

**Tóm tắt:** Trong nghiên cứu này, hạt nano tinh thể  $CsPbBr_3$  và  $CsPbBr_3$  pha tạp  $Co^{2+}$  bằng phương pháp hóa một bước. Các hạt nano tinh thể  $CsPbX_3$  ( $X= Cl, I$ ) cũng được chế tạo bằng phương pháp trao đổi ion từ  $CsPbBr_3$  và  $CsX$ . Các mẫu  $CsPbBr_3$  và  $CsPbCl_3$  thu được có dạng hình vuông với kích thước hạt trong khoảng 7-14 nm, và dưới 7 nm đối với mẫu  $CsPbI_3$ . Chúng phát quang với các bước sóng 450, 516 và 660 nm khi được kích thích bằng nguồn sáng có bước sóng dưới 400 nm tương ứng với mức năng lượng vùng cấm lần lượt là 1,81, 2,4 và 2,71 eV. Bước đầu khi tiến hành pha tạp ion  $Co^{2+}$  vào mạng nền  $CsPbBr_3$  cho thấy sự cải thiện về cấu trúc tinh thể và tính chất quang của mẫu  $CsPb_{0.95}Co_{0.05}Br_3$  đối với mẫu không pha tạp  $CsPbBr_3$ .

**Từ khóa:** Chấm lượng tử bán dẫn, kích thước hạt, tính chất quang.

**Abstract:** In this study,  $CsPbBr_3$  and  $Co^{2+}$  doped  $CsPbBr_3$  nanocrystals were prepared by one-step chemical method. Then,  $CsPbX_3$  ( $X= Cl, I$ ) nanocrystals were also prepared by ion exchange from  $CsPbBr_3$  and  $CsX$ . The obtained  $CsPbBr_3$  and  $CsPbCl_3$  nanocrystal samples are cubic shape with a grain size in the range of 7-14 nm, and less than 7 nm for the  $CsPbI_3$  sample. They fluoresce with wavelengths 450, 516 and 660 nm when excited with a light source with wavelength below 400 nm corresponding to the bandgap energies of 1.81, 2.4 and 2.71 eV, respectively. When doping  $Co^{2+}$  ions into the  $CsPbBr_3$  matrix, the results showed an improvement in the crystal structure and optical properties of the  $CsPb_{0.95}Co_{0.05}Br_3$  sample compared to the undoped  $CsPbBr_3$ .

**Keywords:** Semiconductor Quantum dots, particle size, optical properties.

## 1. GIỚI THIỆU

Bột huỳnh quang chấm lượng tử là một trong những vật liệu quan trọng trong lĩnh vực chiếu sáng rắn - một cấu trúc gồm có LED và vật liệu huỳnh quang hiệu suất cao có thể hấp thụ

một phần ánh sáng phát ra từ LED chuyển thành ánh sáng ở vùng phổ mong muốn, góp phần làm cho ánh sáng phát ra từ tổ hợp LED + bột huỳnh quang có màu sắc mong muốn. Thuật ngữ chấm lượng tử có ý nghĩa cụ thể về cấu trúc trong đó xảy ra hiệu ứng giam giữ

lượng tử các hạt tải điện. Trong thực tế, vì hiệu ứng giam giữ lượng tử xảy ra khi có ít nhất là một chiều kích thước của vật liệu nhỏ so sánh được với bán kính Bohr, mà bán kính bohr của đa số vật liệu tinh thể bán dẫn nằm trong vùng nano mét.

Vật liệu perovskite vô cơ dựa trên cấu trúc  $CsPbX_3$  được nghiên cứu rộng rãi gần đây do chúng có tính chất quang điện đặc biệt phù hợp cho các ứng dụng rộng rãi như pin mặt trời, linh kiện chiếu sáng rắn, linh kiện nhạy quang...[1-3].

Một số nghiên cứu gần đây cho thấy việc pha tạp các ion kim loại hóa trị 2 ( $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ... ) giúp cải thiện tính chất quang của vật liệu nano  $CsPbBr_3$  cấu trúc perovskite [4-5]. Có nhiều phương pháp để chế tạo và pha tạp ion trong tinh thể  $CsPbBr_3$ , bao gồm phương pháp phun nóng (hot-injection), phương pháp trao đổi ion, phương pháp đồng kết tủa. Trong việc pha tạp  $Co^{2+}$ , J. Yang và các cộng sự gần đây đã trình bày quy trình pha tạp  $Co(AC)_2$  và  $CoBr_2$  vào mạng nền  $CsPbBr_3$  bằng phương pháp phun nóng. Kết quả cho thấy sự cải thiện đáng kể về độ bền và tính chất quang thông qua việc tối ưu cấu trúc tinh thể và thụ động hóa các khuyết tật không phát quang [5]. Tuy nhiên, đây là phương pháp đòi hỏi điều kiện chế tạo khá phức tạp (nhiệt độ cao  $> 120^\circ C$ , môi trường khí trơ, dung môi ODE đắt tiền...) dẫn đến khó phát triển thành quy mô lớn.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành chế tạo và khảo sát tính chất quang của hạt nano tinh thể  $CsPbBr_3$  và  $CsPbBr_3$  pha tạp  $Co^{2+}$  bằng quy trình đơn giản sử dụng phương pháp kết tủa hóa học một bước trong dung môi iso-octane và môi trường không khí. Các hạt nano tinh thể  $CsPbX_3$  ( $X= Cl, I$ ) cũng được chế tạo bằng phương pháp trao đổi ion. Quy

trình chế tạo và kết quả được trình bày trong phần sau.

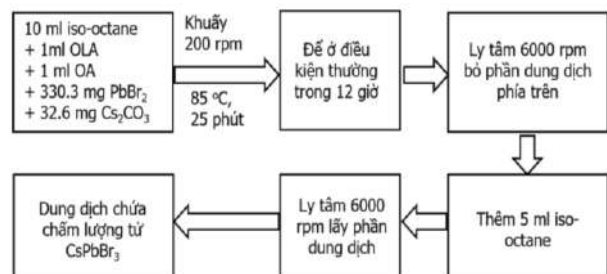
## 2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 2.1. Hóa chất

Cesium carbonate ( $Cs_2CO_3$ ) 99.9%, Oleylamine (OLA) ( $C_{18}H_{35}NH_2$ ) 98%, Oleic acid (OA) ( $C_{18}H_{34}O_2$ ) 90%, Lead bromide ( $PbBr_2$ ) 99.9%, Lead Iodide ( $PbI_2$ ) 99.9%, Lead Chloride ( $PbCl_2$ ) 99.9%, Iso-Octane ( $C_8H_{18}$ ).

### 2.2. Tổng hợp nano tinh thể $CsPbBr_3$

Quy trình chế tạo hạt nano tinh thể  $CsPbBr_3$  được thể hiện như trong hình 1. Đầu tiên, cân 32.6 mg  $Cs_2CO_3$ , 330.3 mg  $PbBr_2$  cho vào bình cầu 50 ml, sau đó cho thêm 1 ml OLA và 1 ml OA vào bình cầu. Lấy 10 ml iso-Octane cho vào bình cầu 50 ml ở trên. Lấy bình cầu chứa toàn bộ hóa chất vào bể dầu  $85^\circ C$ , khuấy trong 25 phút. Sau đó, làm lạnh đột ngột trong bể nước đá. Để toàn bộ dung dịch thu được tại điều kiện thường 12 giờ, sau đó, mang đi ly tâm với tốc độ 5000 vòng/phút. Bỏ phần dung dịch phía trên, cho thêm 5 ml iso-Octane vào ống ly tâm có giữ lại phần chất rắn sau ly tâm, mang ống ly tâm đi rung siêu âm. Cuối cùng, mang đi ly tâm tại 5000 vòng/phút, lấy phần dung dịch phía trên.



Hình 1. Sơ đồ quy trình chế tạo chấm lượng tử bán dẫn  $CsPbBr_3$

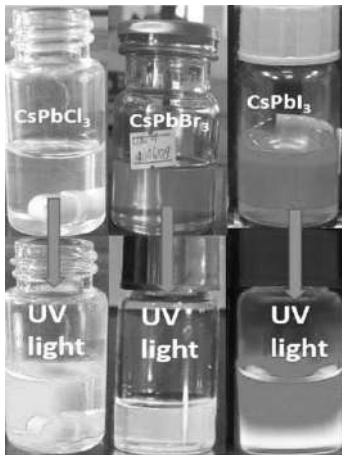
Để pha tạp ion  $Co^{2+}$ , tiền chất  $CoBr_2$  đã được thêm vào từ đầu quy trình như trên.

### 2.3. Chế tạo chấm lượng tử vô cơ CsPbX<sub>3</sub> (X=Cl, I) bằng phương pháp trao đổi ion

PbI<sub>2</sub> và PbCl<sub>2</sub> hòa tan trong dung môi DMF được sử dụng làm nguồn trao đổi ion. Chấm lượng tử CsPbBr<sub>3</sub> sau khi chế tạo được phân tán trong dung môi iso octane với nồng độ 10 mg/ml. 330 mg PbCl<sub>2</sub>, 150 mg và 330 mg PbI<sub>2</sub> lần lượt đưa vào các lọ riêng rẽ đựng 5 ml dung dịch chứa CsPbBr<sub>3</sub> và khuấy ở tốc độ 200 vòng/ phút. Sau khoảng 3h, các lọ chứa CsPbBr<sub>3</sub> có màu xanh lá cây dần chuyển sang màu xanh da trời, cam và đỏ như trong hình 2.

### 2.4. Các phép đo phân tích

Cấu trúc hình thái học của vật liệu được khảo sát bằng phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (HRTEM, Jeol) tại Viện Hàn lâm Khoa học Việt Nam. Phép đo phổ phát xạ huỳnh quang (NanoLog, Horiba) được thực hiện tại Viện Tiên tiến khoa học và Công nghệ, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD, Siemens Bruker D5000) với bức xạ CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ).



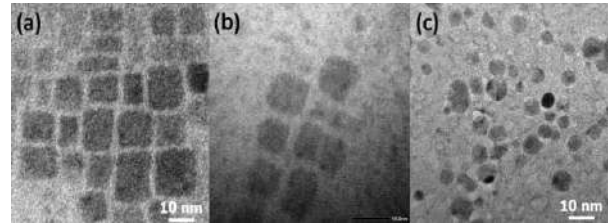
Hình 2. Ảnh chụp mẫu sau khi chế tạo dưới ánh sáng thường và dưới ánh sáng UV bước sóng < 400 nm

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Chế tạo hạt nano tinh thể CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I)

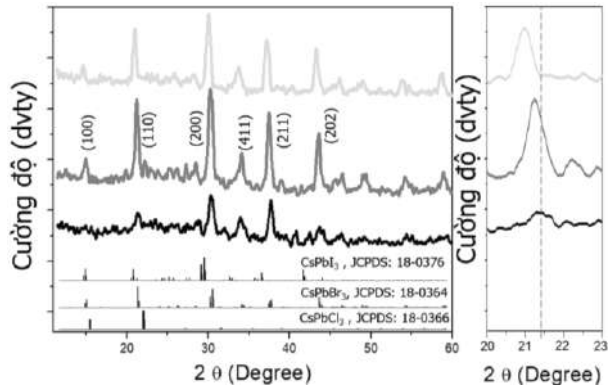
Kết quả đo hiển vi điện tử truyền qua phân

giải cao cho thấy mẫu CsPbBr<sub>3</sub> và CsPbCl<sub>3</sub> thu được có dạng hình vuông với kích thước hạt trong khoảng 7-14 nm. Dựa vào hình thái của vật liệu có thể dự đoán tinh thể nhận được có cấu trúc cubic tương đương với các công bố gần đây của loại vật liệu này [1-5]. Cuối cùng đối với hạt nano CsPbI<sub>3</sub>, kích thước của hạt thu được nằm trong khoảng dưới 7 nm và có dạng hạt tròn thay vì hình dạng vuông như đối với các mẫu CsPbBr<sub>3</sub> và CsPbCl<sub>3</sub>.



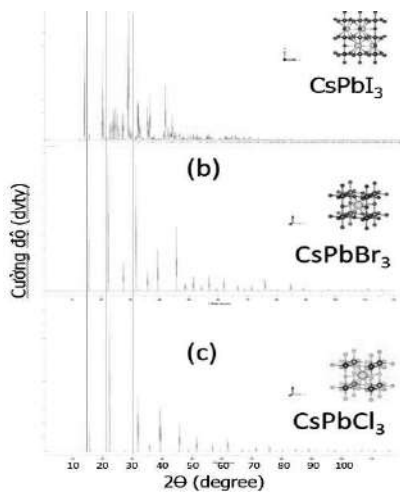
Hình 3. Ảnh HRTEM mẫu hạt nano CsPbBr<sub>3</sub>, CsPbCl<sub>3</sub> và CsPbI<sub>3</sub> chế tạo bằng phương pháp hóa và trao đổi ion

Để quan sát rõ hơn về cấu trúc tinh thể của các mẫu CsPbX<sub>3</sub> (X= Cl, Br, I) chế tạo được, chúng tôi tiến hành phân tích nhiễu xạ tia X; kết quả được thể hiện trong hình 4. CsPbX<sub>3</sub> được biết là kết tinh theo hình thoi, tứ giác và đa hình lập phương của mạng perovskite. Điều thú vị là chúng tôi thấy rằng tất cả các tinh thể CsPbX<sub>3</sub> đều kết tinh ở pha lập phương (hình 4). Đối với mẫu CsPbBr<sub>3</sub>, các đỉnh nhiễu xạ tại các góc 2 $\theta$  ~ 11, 21.5, 30.5, 34.5, 37.1 và 44.2 tương ứng với các mặt tinh thể (100), (110), (200), (411), (211), (202) của tinh thể lập phương; kết quả này phù hợp với ảnh TEM trong hình 3. Các đỉnh có xu hướng dịch về phía góc 2 $\theta$  nhỏ đối với các mẫu CsPbX<sub>3</sub> khi các gốc halogen từ Cl, Br, đến I. Điều này được cho là do bán kính các ion halogen thay đổi Cl<sup>-</sup> (r = 186 pm) < Br<sup>-</sup> (r = 196 pm) < I<sup>-</sup> (r = 220 pm); khiến cho khoảng cách ô mạng bị co giãn dẫn đến sự dịch đỉnh này. Cấu trúc mô phỏng và các đỉnh phổ chuẩn của các mẫu được thể hiện như trong hình 5.



Hình 4. Phổ nhiễu xạ tia X mẫu bột nano CsPbX<sub>3</sub> (X= Cl, Br, I) sau khi chế tạo

Để nghiên cứu tính chất quang của vật liệu, chúng tôi tiến hành phân tích phổ huỳnh quang của mẫu. Kết quả được thể hiện trong hình 6. Sự dịch chuyển của màu phát xạ từ vùng bước sóng 500 nm sang 670 nm tương ứng với sự hình thành của chấm lượng tử CsPbBr<sub>x</sub>I<sub>3-x</sub> qua phương pháp trao đổi ion, khi tăng dần tỷ lệ của I trong tinh thể chấm lượng tử bước sóng phát xạ của chấm lượng tử càng dịch về phía 670 nm. Tương tự như vậy, để thay đổi bước sóng phát xạ của chấm lượng tử về phía 431 nm chỉ cần tăng dần tỷ lệ của Cl trong tinh thể CsPbBr<sub>x</sub>Cl<sub>3-x</sub>. Hình 6 (a) là phổ phát xạ của chấm lượng tử CsPbCl<sub>3</sub>, CsPbBr<sub>3</sub>, CsPbBrI<sub>2</sub> và CsPbI<sub>3</sub> lần lượt phát tại bước sóng 431 nm, 523 nm, 575 nm và 670 nm tương ứng với màu xanh lam, lục, vàng và đỏ.

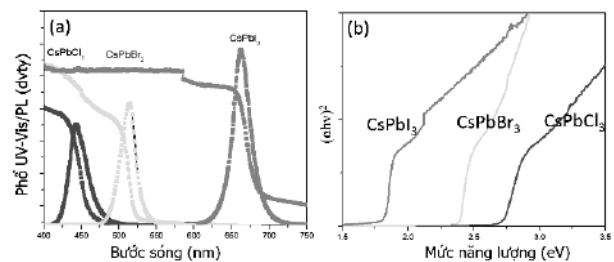


Hình 5. Mô phỏng cấu trúc tinh thể và phổ nhiễu xạ chuẩn của mẫu CsPbX<sub>3</sub> (X= Cl, Br, I)

Giá trị bề rộng vùng cấm quang của các mẫu được xác định thông qua hàm Tauc từ phổ hấp thụ UV-Vis. Phương pháp Tauc dựa trên giả định rằng hệ số hấp thụ phụ thuộc năng lượng  $\alpha$  có thể được biểu thị bằng phương trình Tauc:

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{\gamma}} = B(h\nu - E_g)$$

Trong đó  $h$  là hằng số Planck,  $\nu$  là tần số của photon ánh sáng,  $E_g$  là bề rộng vùng cấm,  $B$  là hằng số.  $\gamma$  là yếu tố phụ thuộc vào sự chuyển dời to nhiên của điện tử từ vùng dẫn xuống vùng hóa trị. Với giá trị của  $\gamma$  là  $\frac{1}{2}$  thì bán dẫn có vùng cấm thẳng, 2 thì bán dẫn có vùng cấm xiên. Từ phổ hấp thụ của các vật liệu ta có thể xác định được bề rộng vùng cấm quang lần lượt là 1.81 eV, 2.4, và 2.71 eV tương ứng với các mẫu CsPbI<sub>3</sub>, và CsPbBr<sub>3</sub> và CsPbCl<sub>3</sub> (hình 6 (b)). Trong các ứng dụng về chiếu sáng như đèn huỳnh quang và LED thường cần phối hợp 2-3 loại bột huỳnh quang đơn sắc khác nhau để cho ra ánh sáng trắng [6]. Tuy nhiên, đối với nano tinh thể CsPbX<sub>3</sub>, chỉ cần điều chỉnh thành phần ion halogen (Cl, Br, I) để điều chỉnh bước sóng phát quang. Kết quả cho thấy chúng có tiềm năng ứng dụng trong các lĩnh vực liên quan đến chiếu sáng trong vùng nhìn thấy.

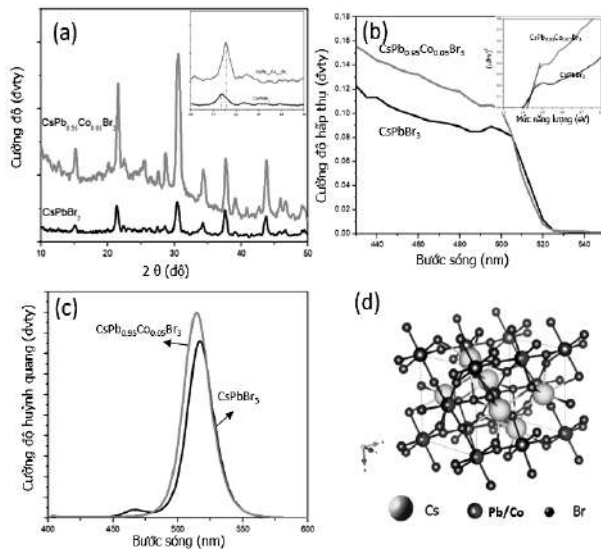


Hình 6. (a) Phổ huỳnh quang và hấp thụ UV-Vis của các mẫu CsPbX<sub>3</sub> (X= Cl, Br, I) chế tạo được, (b) Độ rộng vùng cấm quang của các mẫu xác định thông qua hàm Tauc

### 3.2. Chế tạo hạt nano tinh thể CsPbBr<sub>3</sub> pha tạp Cobalt

Để cải thiện hơn nữa chất lượng tinh thể và

tính chất quang của vật liệu nano tinh thể CsPbBr<sub>3</sub>, chúng tôi tiến hành chế tạo CsPbBr<sub>3</sub> pha tạp 5% Co<sup>2+</sup> từ tiền chất CoBr<sub>2</sub>. Kết quả được trình bày trong hình 7. Kết quả cho thấy, cường độ nhiễu xạ tia X của mẫu CsPb<sub>0.95</sub>Co<sub>0.05</sub>Br<sub>3</sub> tăng lên rõ rệt; đồng thời đỉnh nhiễu xạ có xu hướng dịch về góc 2θ lớn (Hình 7 (a) và (b)). Điều này có thể là do sự khác biệt về bán kính ion giữa Pb<sup>2+</sup> và Co<sup>2+</sup> dẫn đến sự xô lệch về ô mạng khi Co<sup>2+</sup> thay thế một phần Pb<sup>2+</sup> trong mạng nền. Mặt khác, sự xuất hiện của ion Co<sup>2+</sup> có thể đã khiến trường tinh thể tăng lên giúp cho cường độ nhiễu xạ của mẫu CsPb<sub>0.95</sub>Co<sub>0.05</sub>Br<sub>3</sub> cao hơn so với CsPbBr<sub>3</sub>. Điều này phù hợp với nghiên cứu trước đó về việc pha tạp ion Co<sup>2+</sup> vào tinh thể CsPbBr<sub>3</sub>[5].



Hình 7. (a) Phổ nhiễu xạ tia X, (b) phổ hấp thụ UV-Vis và bề rộng vùng cấm quang (hình bên trong), (c) phổ huỳnh quang của các mẫu CsPbBr<sub>3</sub> và CsPb<sub>0.95</sub>Co<sub>0.05</sub>Br<sub>3</sub>, và (d) mô hình tinh thể CsPbBr<sub>3</sub> pha tạp Co<sup>2+</sup>

Phổ hấp thụ UV-Vis và huỳnh quang của các mẫu CsPb<sub>0.95</sub>Co<sub>0.05</sub>Br<sub>3</sub> và CsPbBr<sub>3</sub> (hình 7(b)-(c)) cũng cho thấy sự cải thiện về tính chất quang. Sự tăng lên về cường độ hấp thụ ở bước sóng dưới 500 nm dẫn đến cường độ huỳnh quang tăng. Ngoài ra, độ rộng vùng cấm tăng lên từ ~2.4 đến 2.42 eV dẫn đến sự dịch đỉnh huỳnh quang từ ~516 nm đến 513 nm.

#### 4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tiến hành chế tạo hạt nano tinh thể CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I) bằng phương pháp hóa một bước và trao đổi ion. Các mẫu CsPbBr<sub>3</sub> và CsPbCl<sub>3</sub> thu được có dạng hình vuông với kích thước hạt trong khoảng 7-14 nm, và dưới 7 nm đối với mẫu CsPbI<sub>3</sub>. Chúng phát quang với các bước sóng 450, 516 và 660 nm khi được kích thích bằng nguồn sáng có bước sóng dưới 400 nm tương ứng với mức năng lượng vùng cấm lần lượt là 1,81, 2,4 và 2,71 eV. Bước đầu khi tiến hành pha tạp ion Co<sup>2+</sup> vào mạng nền CsPbBr<sub>3</sub> cho thấy sự cải thiện về cấu trúc tinh thể và tính chất quang của mẫu CsPb<sub>0.95</sub>Co<sub>0.05</sub>Br<sub>3</sub> đối với mẫu không pha tạp CsPbBr<sub>3</sub>.

#### LỜI CẢM ƠN

Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về kinh phí bởi Bộ Giáo dục và Đào tạo (MOET) đề tài mã số “B2020\_BKA\_25\_CTVL”.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Z. Xu, X. Tang, Y. Liu, Z. Zhang, W. Chen, K. Liu, and Z. Yuan “CsPbBr<sub>3</sub> Quantum Dot Films with High Luminescence Efficiency and Irradiation Stability for Radioluminescent Nuclear Battery Application”, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2019, 11(15) pp. 14191–14199.

- [2] Thi-Thanh-Tuyen Nguyen, Thi-Nhan Luu, Duy-Hung Nguyen & Thanh-Tung Duong, “Comparative Study on Backlighting Unit Using CsPbBr<sub>3</sub> Nanocrystals/KSFM Phosphor+ Blue LED and Commercial WLED in Liquid Crystal Display”, Journal of Electronic Materials volume, 2021, 50, pp.1827–1834.
- [3] G. Chen, W. Lin, H. Chen, T. Guo, “Ultra-high stability of cesium lead halide nanocrystals synthesized by a simple one-pot method”, Materials and Design. 2019, 181, 108100.
- [4] Y. Guo, J. Su, L. Wang, Z. Lin, Y. Hao, and J. Chang, “Improved Doping and Optoelectronic Properties of Zn-Doped CsPbBr<sub>3</sub> Perovskite through Mn Codoping Approach”, J. Phys. Chem. Lett. 2021, 12, 13, 3393–3400.
- [5] H. Yang, W. Yin, W. Dong, L. Gao, Ch. Tan, W. Li, X. Zhang, J. Zhang, “Enhancing light-emitting performance and stability in CsPbBr<sub>3</sub> perovskite quantum dots via simultaneous doping and surface passivation”, J. Mater. Chem. C, 2020,8, 14439-14445.
- [6] T. Tran, D. Nguyen, T. Pham, D. Nguyen, T. Duong “Achieving High Luminescent Performance K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>: Mn<sup>4+</sup> Phosphor by Co-precipitation Process with Controlling the Reaction Temperature”, Journal of Electronic Materials, 2018, 47 (8), 4634-4641.

---

Thông tin liên hệ: **Dương Thanh Tùng**

Điện thoại: 0342748609 - Email: tung.duongthanh@hust.edu.vn

Viện Tiên tiến khoa học và công nghệ, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.