

TÍNH CHẤT QUANG CỦA MÀNG MỎNG LƯỢNG TỬ CdSe/SiO₂ CHO CÁC ỨNG DỤNG TRONG PHOTONIC

Dương Đình Hiệp*, Đặng Mậu Chiến*, Huỳnh Thành Đạt *
Lâm Quang Vinh**, Lê Anh Tuấn**, Dương Thanh Tài **
Hà Thanh Tùng***, Nguyễn Thanh Nguyên***

Tóm tắt

Các chấm lượng tử CdSe được chế tạo bằng phương pháp hóa học sử dụng chất bao Mercaptoethanol (Thioglycol, HOCH₂CH₂SH). Sau đó, chúng được đưa vào trong màng SiO₂ để đo tính chất quang thông qua phổ hấp thụ và phổ phát quang. Kích thước hạt của CdSe được điều khiển bằng tỷ số mol, e của hai ion Cd²⁺/Se²⁻ và nhiệt độ, qua đó ta điều khiển được phổ phát xạ của màng. Phổ phát quang đo được ở nhiệt độ phòng cho ta quan sát được đỉnh tổ hợp của các trạng thái khuyết tật trong cấu trúc màng. Phổ raman và X-ray thu được để biết thông tin về cấu trúc của CdSe, CdSe/SiO₂. Hơn nữa, màng mỏng CdSe/SiO₂ được ứng dụng trong quang xúc tác metan blue.

Abstract

CdSe nanoparticles were fabricated by chemical methods using mercaptoethanol (Thioglycol, HOCH₂CH₂SH). Then, they are put on the SiO₂ film to measure the optical properties through absorption spectrum and luminescence spectrum. The particle size of CdSe is controlled by the molar ratio, e of the two ions Cd²⁺ / Se²⁻ and temperature, whereby we can control the emission spectrum of the film. The luminescence spectrum measured with indoor temperature helps us to observe the variations of disability status in the film structure. Raman spectroscopy and X-ray obtained provide us with the information about the structure of CdSe, CdSe / SiO₂. Furthermore, CdSe / SiO₂ thin film is used in catalytic of methane blue.

1. Mở đầu

Gần đây các chấm lượng tử được nghiên cứu rộng rãi vì chúng có nhiều ứng dụng trong quang học photonic. Kích thước hạt có ảnh hưởng rất mạnh lên tính chất quang học của chấm lượng tử photonic, vì thế để điều khiển được tính chất quang học chúng ta có thể điều khiển thông qua kích thước hạt của chúng. Có nhiều phương pháp chế tạo chấm lượng tử trong rất nhiều năm qua, tùy thuộc vào mục đích chế tạo và ứng dụng khác nhau, bao gồm phương pháp hóa học và phương pháp vật lý như: micelle[6], epitaxial, colloidal, hydrothermal[5]... Các chấm lượng tử có nhiều ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như: đèn LED[7], các thiết bị quang phi tuyến[8], đánh dấu sinh học[9], pin mặt trời[8], màng hiển thị, sensor hoặc sensor sinh học, lasers [10].

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày việc chế tạo các chấm lượng tử CdSe bằng phương pháp colloidal ở 80°C và pha tạp vào SiO₂ để thu được màng có tính chất quang học cao, ứng dụng trong thiết bị photonic.

Các thiết bị phân tích vật liệu: Phổ nhiễu xạ tia X dùng bức xạ CuK α ($\lambda=0.1542\text{nm}$) ở điện thế 40kV và dòng 60mA của Viện Khoa học và Công nghệ Hồ Chí Minh. Phổ hấp thụ UV-Vis đo của Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên Hồ Chí Minh. Ảnh TEM chụp tại Viện Vệ sinh Dịch tễ Trung ương, đường Yesin, thủ đô Hà Nội. Phổ phát quang đo ở Bộ môn Vật lý Ứng dụng, Khoa Vật lý, Trường Đại học KHTN Hồ Chí Minh.

2. Thực nghiệm

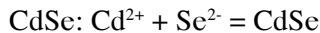
Chúng tôi sử dụng các hóa chất sau trong thực nghiệm: Cadimium Acetate Dihydrate ((CH₃COO)₂ Cd.2H₂O), Dimethyl Formamide (DMF), Mercaptoethanol (Thioglycol) (HOCH₂CH₂SH), Sodium Selenite Pentahydrate (Na₂SeO₃.5H₂O), nước cất. Thực hiện trộn Cadimium Acetate Dihydrate và

* Đại học Quốc gia TP HCM

** Trường Đại học Khoa học Tự nhiên TP HCM

*** Trường Đại học Đồng Tháp

Dimethyl Formamide cho phản ứng ở nhiệt độ phòng trong điều kiện khuấy ta thu được Sol 1. Chúng tôi hòa tan Selenite Pentahydrate vào trong nước cất và Mercaptoethanol theo tỷ lệ mol thu được Sol 2. Cuối cùng cho nhanh Sol 2 vào Sol 1, khuấy 30 phút ở 80°C trong 3 giờ. Cuối cùng thu được chấm lượng tử CdSe.

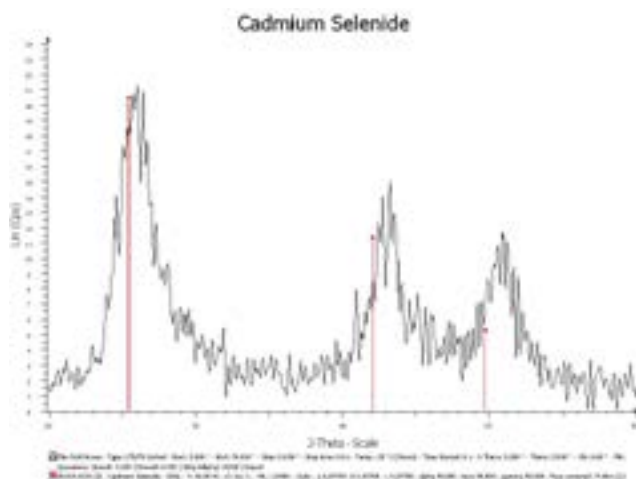


Tiếp tục chế tạo sol chứa SiO₂ từ hỗn hợp DMF, TEOS(Si(C₂H₅O)₄), C₂H₅OH, H₂O, HCl. Sau đó cho CdSe vào Sol chứa SiO₂.

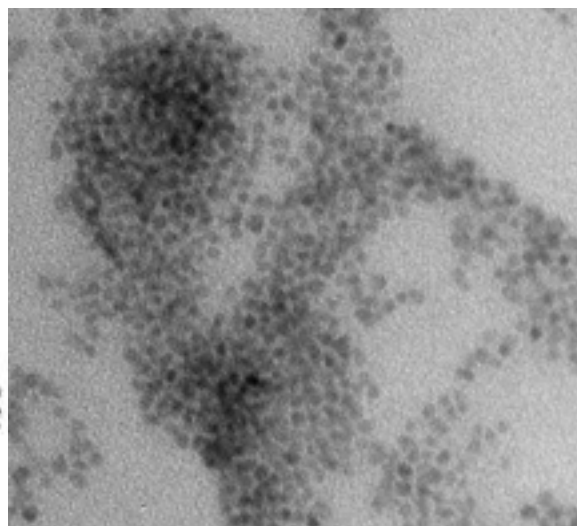
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Tổng hợp chấm lượng tử CdSe

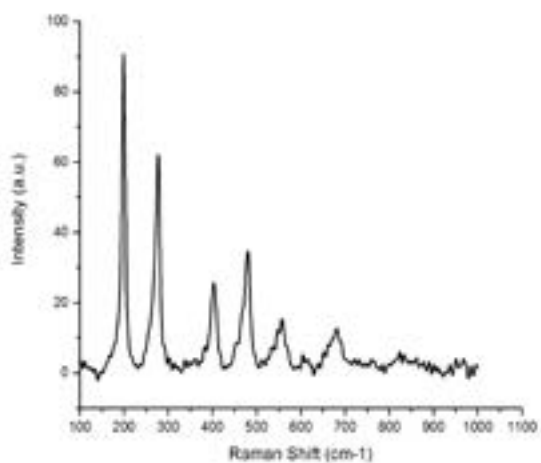
Sau khi tổng hợp được CdSe, chúng tôi sử dụng phổ X-ray và Raman để xác định tính chất của vật liệu. Hình 1 là phổ X-ray của bột CdSe với M = 7.75. Chúng ta thấy xuất hiện 3 đỉnh ứng với góc nhiễu xạ 2θ = 25.8°, 42.8° và 50° tương ứng với các mặt phẳng mạng (111), (220), (311) đối với cấu trúc lập phương của chấm lượng tử CdSe [1]. Điều này cho thấy các chấm lượng tử CdSe đã được tổng hợp thành công. Kích thước hạt trung bình được tính toán khoảng 4 nm.



Hình 1. Phổ nhiễu xạ tia X của bột CdSe với M = 7.75, nung ở 200 °C



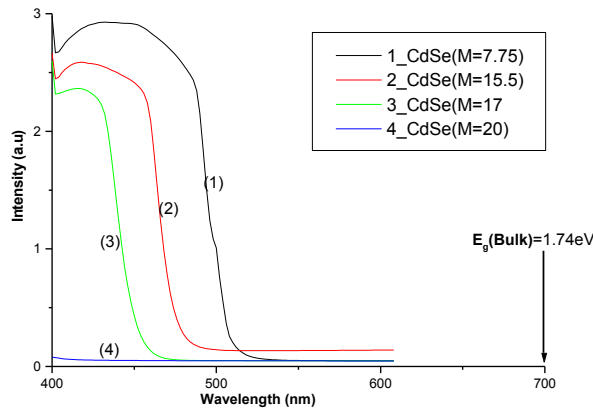
Hình 2. Ảnh TEM của mẫu bột nano CdSe



Hình 3. Phổ Raman của bột CdSe với M = 7.75, nung ở 200 °C

Quan sát trên ảnh TEM, chúng tôi thấy các hạt nano CdSe có dạng hình cầu và kích thước khá đồng đều. Dựa trên tỉ lệ xích trên hình, đường kính hạt khoảng 3nm. Kết quả này khá phù hợp so với tính toán lý thuyết từ dữ liệu của phổ nhiễu xạ tia X và phổ hấp thụ UV-Vis. Như vậy, chúng tôi đã tổng hợp thành công chấm lượng tử CdSe với kích thước khá nhỏ.

Trong phổ Raman, có 3 đỉnh ở các vị trí 201cm⁻¹, 402cm⁻¹ và 601cm⁻¹. Những đỉnh này tương ứng với các dao động quang dọc bên trong CdSe, đỉnh 201 cm⁻¹ là quang dọc, đỉnh 402 cm⁻¹ là họa 2 của đỉnh thứ nhất (2LO), đỉnh 601 cm⁻¹ là họa 3 của đỉnh thứ nhất (3LO). Sự dịch chuyển về phía đỏ được quan sát từ 2 đỉnh LO và 2LO -201cm⁻¹ và 402cm⁻¹ của bột CdSe khi so sánh với 210cm⁻¹ và 418cm⁻¹ [2] của CdSe vật liệu khối.



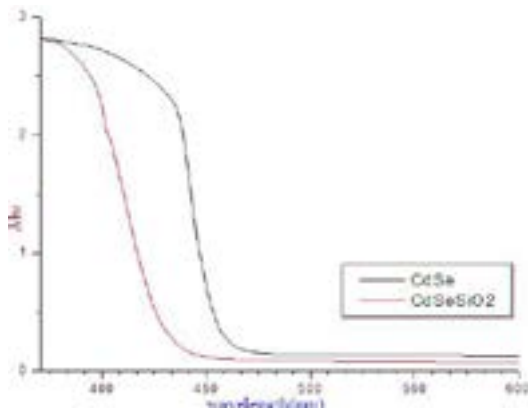
Hình 4. Phổ hấp thụ của dung dịch với các giá trị $M = 7.75; 15.5; 17; 20$.

Hình 4 chỉ ra tất cả các trường hợp các mẫu chấm lượng tử CdSe chế tạo được có đỉnh hấp thụ phụ thuộc vào tỷ lệ mol giữa các ion Cd^{2+} ($M = \text{thioglycol}/Cd^{2+}$). Tác nhân thioglycol đóng vai trò rất quan trọng trong quá trình điều khiển kích thước hạt. Tất cả các mẫu đều xuất hiện đỉnh hấp thụ giảm giữ lượng tử và dịch chuyển đỉnh với nhau giữa các mẫu. Điều này cho ta thấy sự thay đổi năng lượng giảm giữ cặp exciton theo kích thước hạt. Đỉnh phổ hấp thụ đối với chấm lượng tử CdSe dịch chuyển về phía ánh sáng xanh khi M tăng lên và kết tủa (màu đỏ) ứng với M thấp hơn 3. Kết quả tính toán kích thước hạt từ $d=4.79\text{nm}-5.44\text{nm}$.

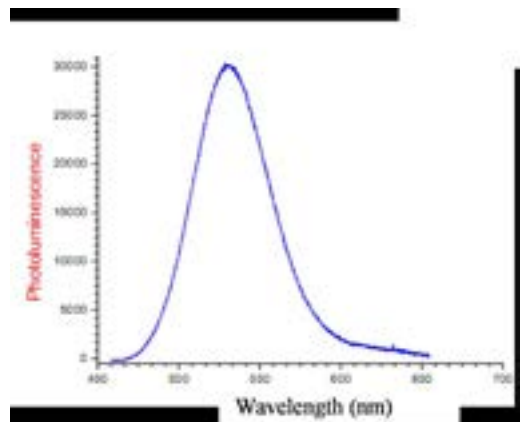
Để tính toán kích thước hạt, chúng tôi sử dụng phương trình gần đúng khối lượng hiệu dụng [3]. Trong bài báo này, khối lượng hiệu dụng của electron $m_e = 0.13m_0$ [3], khối lượng hiệu dụng của lỗ trống $m_h = 0.6m_0$ [3], m_0 là khối lượng electron tự do, hằng số điện môi = 6.1 [3]. Kết quả tính toán kích thước hạt trung bình lần lượt 3.14, 3.29, 3.34, 3.8nm.

3.2. Pha tạp CdSe vào sol SiO_2

Qua phổ hấp thụ, chúng tôi nhận thấy các chấm lượng tử CdSe đã được đưa vào trong màng SiO_2 vì có sự dịch chuyển của phổ hấp thụ.

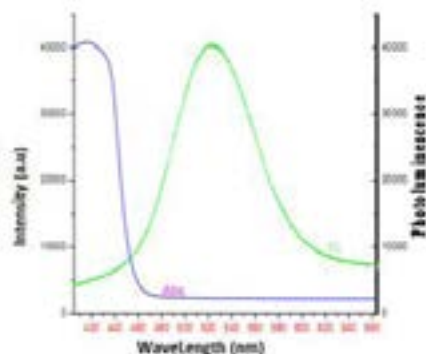


Hình 5. Phổ hấp thụ của CdSe và CdSe-doped SiO_2



Hình 6. Phổ phát quang (PL) của bột CdSe

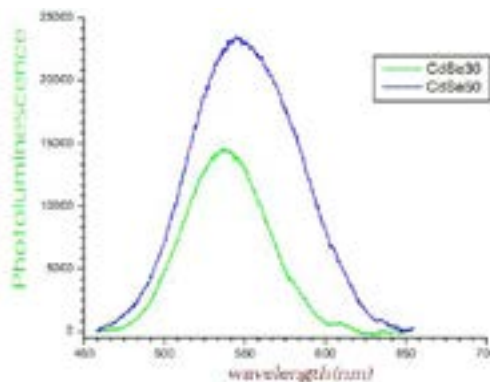
Cường độ của phổ hấp thụ rất mạnh, độ rộng của cường độ bé, cho chúng ta thấy rằng các bột chấm lượng tử thu được có tính chất quang học tốt. Ở kích thước nano, các hạt CdSe phát xạ trong vùng ánh sáng khả kiến. Vật liệu khối CdSe có độ rộng vùng cấm khoảng 1,71eV, tương ứng với bước sóng phát xạ 706nm. Khi kích thước hạt nhỏ hơn so với bán kính Borh thì vật liệu xảy ra hiệu ứng giam giữ lượng tử, độ rộng vùng cấm tăng lên.



Hình 7. Phổ hấp thụ và phổ phát quang của CdSe pha tạp vào SiO₂

Trong Hình 7, chúng ta thấy có sự dịch chuyển đỉnh của 2 phổ với nhau. Đây có thể là do tồn tại các trạng thái khuyết tật bên trong vật liệu.

Hình 8 chứng minh rằng độ bán rộng của đỉnh phổ phát quang tăng lên khi tăng hàm lượng nồng độ CdSe. Điều này cho ta thấy có sự chồng chập với nhau giữa hai đỉnh phát quang cạnh tranh làm mở rộng đỉnh phổ phát quang.



Hình 8. Phổ phát quang các CdSe/SiO₂ khác nhau

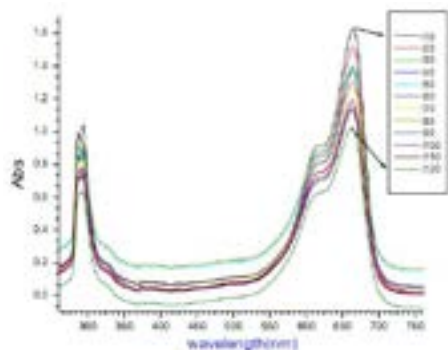
Sau đó, chúng tôi tạo màng CdSe/SiO₂ trên đế thủy tinh. Màng được nung ở các nhiệt độ khác nhau để gỡ bỏ các dung môi hữu cơ và hình thành cấu trúc tinh thể. T0 là mẫu chưa nung, T100, T200, T300 được nung ở các nhiệt độ tương ứng 100°C, 200°C, 300°C. Cường độ phổ hấp thụ mạnh nhất ở bước sóng 450nm. Khi nhiệt độ tăng, đỉnh của phổ hấp thụ dịch chuyển về phía sóng dài tương ứng 500nm, 510nm, 540nm. Chúng tôi cho rằng nguyên nhân chính là kích thước hạt tăng lên và sự tạo thành CdO trong màng. Đây cũng là nguyên nhân làm giảm sự phát quang trong màng.

3.3. Quang xúc tác của màng CdSe/SiO₂

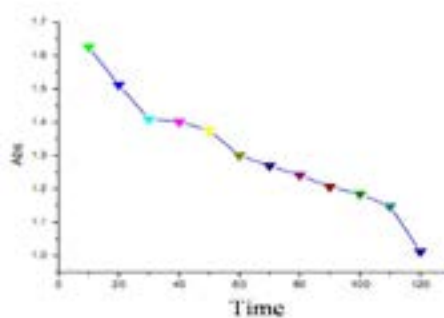
Quang xúc tác của màng được nghiên cứu qua quá trình phân hủy chất màu metan blue dưới tác dụng ánh sáng chiếu vào. Đầu tiên, metan blue hòa tan vào nước cất với nồng độ khác nhau.

Chúng tôi đặt màng CdSe/SiO₂ vào trong metan blue. Sau đó, chiếu ánh sáng tử ngoại vào để quá trình quang xúc tác xảy ra. Sau 10 phút, mẫu được đo một lần. Kết quả thu được là sự giảm của cường độ metan blue theo thời gian.

Theo Hình 10, chúng tôi thấy rằng màng CdSe/SiO₂ đã thực hiện quang xúc tác rất tốt. Kết quả là cường độ của metan blue giảm sau 120 phút là 62%.



Hình 9. Phổ hấp thụ của MB với sự có mặt của CdSe/SiO₂



Hình 10. Mối liên hệ giữa cường độ phổ hấp thụ và thời gian

4. Thảo luận

Các chấm lượng tử CdSe và màng mỏng CdSe/SiO₂ được chế tạo thành công bằng phương pháp colloida lỏng nhiệt độ thấp 80°C. Kích thước hạt của CdSe và CdSe/SiO₂ được xác định từ 2nm đến 5nm bằng XRD, TEM và phổ hấp thụ. Sự thay đổi kích thước hạt dẫn đến sự dịch chuyển đỉnh của phổ hấp thụ về phía sóng dài tương ứng với sự tăng trong kích thước hạt. Ngoài ra, chúng tôi đã thành công khi sử dụng màng CdSe/SiO₂ trong quang xúc tác metan blue dưới ánh sáng tử ngoại. Sau 120 phút, cường độ giảm 62% so với cường độ ban đầu.

Tài liệu tham khảo

Mao quan Chu, Guojie Liu 2005. *Synthesis and characterization of CdSe nanorods using a novel microemulsion method at moderate temperature*. Materials Letters 60,

Lifei Xi, Yeng Ming Lam, Yan Ping Xu, Lain-Jong Li. 2008. *Synthesis and Characterization of CdSe Nanorods using a Novel Microemulsion Method at Moderate temperature*. Journal of Colloid and Interface Science 320, 491.

Shriwas S. Ashtaputre, Aparna Deshpande, Sonali Marathe, M. E. Wankhede, Jayashree Chimanpure, Renu Pasricha, J. Urban, S. K. Haram, S. W. Gosavi, S. K. Kulkarni. 2005. *Bubble-like CdSe nanoclusters sensitized TiO₂ nanotube arrays for improvement in solar cell*. Journal of Physics 65, 615.

Xingping Zhou, Yoshio Kobayashi, Volodya Romanyuk, Noriaki Ochuchi, Motohiro Takeda, Shin Tsunekawa, Atsuo Kasuya. 2005. *Probing photoelectrochemical processes in Au-CdS nanoparticle arrays by surface plasmon resonance: Application for the detection of acetylcholine esterase inhibitors*. Applied Surface Science 242, 281.

Q. Peng, Y.J. Dong, Z.X. Deng, Y.D. Li, Inorg. 2002. *CdSe quantum dots co-sensitized TiO₂ photoelectrodes: particle size dependent properties*. Chem. 41. 5249.

M. Maillard, S. Giorgio, M.P. Pileni. 2002. *Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band: dark and bright exciton states*. Adv. Mater. 14. 1084.

J. Nanda, K. S. Narayan, B. A. Kuruvilla, G. L. Murthy and D. D. Sarma. 1998. *Electron–electron and electronhole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state*. Appl. Phys. Lett., 72, 1335.

D. S. Koktysh, N. Gaponik, M. Reufer, J. Crewett, U. Scherf, A. Eychmüller, J. M. Lupton, A. L. Rogach and J. Feldmann. 2004. *CdSe/ZnS core/shell quantum dot sensitization of low index TiO₂ single crystal surfaces*. ChemPhysChem. 5. 1435

V. I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, S. Xu, A. Malko, J. A. Hollingsworth, C. A. Leatherdale, H. J. Eisler and M. G. Bawendi. 2000. *Universal alignment of hydrogen levels in semiconductors, insulators and solutions*. Science. 290, 314.

Efros, A. L. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, M. Norris, d. J. and Bawendi, M. 1996. s. Phys. Re.B. 54, 4843.