



## Động học tăng trưởng và tính chất quang của tinh thể nano CdSe Growth Kinetics and Optical Properties of CdSe Nanocrystals

Lê Anh Thi<sup>1,2</sup>, Đinh Thanh Bình<sup>2,3</sup>, Đỗ Hoàng Tùng<sup>4</sup>, Trần Viết Nhân Hào<sup>5</sup>, Đỗ Quang Tâm<sup>6</sup>, Dương Đình Phước<sup>5</sup>, Mẫn Minh Tân<sup>2,3\*</sup>, Nguyễn Minh Hoa<sup>6\*</sup>

<sup>1</sup> Institute of Research and Development, Duy Tan University, Da Nang 550000, VIETNAM

<sup>2</sup> Faculty of Natural Sciences, Duy Tan University, Da Nang 550000, VIETNAM

<sup>3</sup> Institute of Theoretical and Applied Research, Duy Tan University, Hanoi, 100000, VIETNAM

<sup>4</sup> Institute of Physics, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet, Cau Giay, Hanoi, VIETNAM

<sup>5</sup> Faculty of Physics, University of Education, Hue University, Hue 530000, VIETNAM

<sup>6</sup> Faculty of Fundamental Sciences, Hue University of Medicine and Pharmacy, Hue University, Hue 530000, VIETNAM

\*Email: manminhtan@duytan.edu.vn ; nguyeminhoa@hueuni.edu.vn

### ARTICLE INFO

Received: 09/2/2021

Accepted: 15/6/2021

Published: 15/10/2021

#### Keywords:

Nanocrystals; Quantum dots;  
 CdSe; optical properties;  
 growth kinetics

### ABSTRACT

We synthesized CdSe nanocrystals (NC) at a temperature of 260 °C and controlling their growth kinetics follows different reaction times from 1 minute to 180 minutes. Based on their optical properties and estimated size to track their growth kinetics follow the Lamer model. Structure and morphology characterized were investigated by XRD pattern and transmission electron microscopy (TEM). All samples show cubic zinc blende type structures. The average NCs size can be calculated by absorption spectra, XRD and TEM, these results lie in close vicinity with each other. The energies of photoluminescence (PL) peaks and band gap of CdSe NCs can be tuned within the regions of 1.99 eV to 2.13 eV and 1.92 eV to 2.12 eV with increasing reaction time. The Stokes shifts and PL emission peaks are narrow, thus confirming the formation of uniformly distributed NCs.

### Giới thiệu chung

Trong nhiều thập kỷ qua, các cấu trúc nano quang dạng keo đã chứng tỏ được sự tiến bộ vượt bậc, đã và đang thu hút rất nhiều sự quan tâm của các nhà nghiên cứu nhờ vào hiệu ứng kích thước lượng tử, các tính chất quang và điện nổi trội của chúng [1,2]. Các nano tinh thể (NC) keo sở hữu các tính chất quang chất lượng cao như các NC cadmium chalcogen, là một trong những vật liệu ứng dụng nhiều trong thực tiễn như thiết bị chiếu sáng (LED)[3], đánh dấu sinh học [4] cảm biến [5] và pin mặt trời [6]. Những nghiên cứu cho

thấy, các NC CdSe luôn thể hiện đặc tính nổi trội hơn so với CdSe khối là thông số ảnh hưởng đến cấu trúc, tính chất quang học cũng như tính chất điện chính là kích thước và hình dạng của nó [7]. Với ưu điểm là độ rộng vùng cấm thẳng có giá trị gần bằng 1,74 eV và bán kính Bohr exciton khoảng 6 nm [8]. Cho đến nay vẫn nhiều nhà nghiên cứu vẫn tìm các giải pháp thực nghiệm nhằm cải thiện tăng cường các tính chất quang học, hóa lý thông qua việc điều khiển mối tương quan giữa hiệu suất và hình thái của chúng, cũng như sự phát triển các cấu trúc nano dị chất [9]. 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, nồng độ và thể tích của các tiền chất. Ngoài ra, điều khiển thời gian phát triển hạt cũng là một yếu tố quan trọng việc tổng hợp các NC CdSe. Nó sẽ đánh giá quá trình động học trong quá trình phát triển các NC, để từ đó có thể tối ưu hóa bằng cách thay đổi thông số thực nghiệm để thu được các NC chất lượng cao hơn.[10] Hầu hết các nghiên cứu về thực nghiệm đều sử dụng các tiền chất có chứa các phosphin như trioctylphosphine (TOP), trioctylphosphine oxide (TOPO) đóng vai trò là chất hoạt hóa bề mặt để điều khiển tốt các giai đoạn phát triển các NC CdSe khi chế tạo ở nhiệt độ cao. Tuy nhiên, những ligand này một phần cũng là một thông số ảnh hưởng mạnh đến tính chất của các NC, mà còn có thể gây ra các phản ứng cháy nổ, nguy hiểm. Ngoài ra, chúng khá độc hại, ảnh hưởng đến môi trường xung quanh và giá thành khá cao. Do đó, việc nghiên cứu các quy trình công nghệ không sử dụng các phosphine cũng là đang là một vấn đề quan tâm đối với việc chế tạo các NC CdSe. Gần đây, Peng và cộng sự cũng đã báo cáo chế tạo các NC CdS không sử dụng TOP [11]; tiếp sau đó nhiều nghiên cứu khác chế tạo các NC CdSe không sử dụng phosphine cũng đã được báo cáo [12,13].

Trong báo cáo này, chúng tôi đã khảo sát động học phát triển và tính chất quang của các NC CdSe theo thời gian phản ứng ở cùng một nhiệt độ không có sự tham gia của các phosphine. Các NC CdSe tổng hợp được có cấu trúc tinh thể lập phương giả kim. Ứng với mỗi thời điểm khác nhau các dung dịch keo NC CdSe có sự chuyển màu sắc khác nhau và kích thước tăng lên tương ứng khác nhau. Các kết quả cũng chỉ ra rằng sự phụ thuộc vào kích thước hạt của năng lượng vùng cấm trải dài trong vùng khả kiến và phổ phát xạ khá hẹp trong khoảng từ 65 - 120 meV.

## Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

### Hóa chất

1-octadecene (ODE), Axit oleic (OA), Bột Cadmi oxit (CdO), Bột Selen (Se) (Aldrich). Dung dịch isopropanol, Toluene (Trung quốc) sử dụng để làm sạch nano tinh thể.

### Chế tạo NCs CdSe

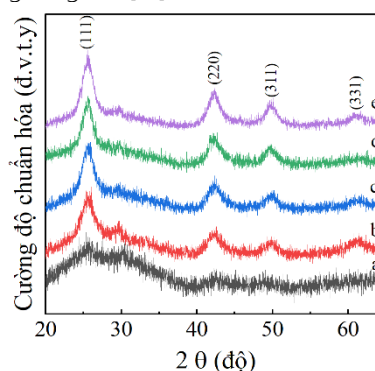
Trước tiên, chế tạo dung dịch tiền chất Cd-OA bằng cách cho 0,256 g CdO (2 mmol), 30 ml ODE và 0.6 ml

OA vào bình cầu ba cổ 100 ml. Sau đó khuấy và gia nhiệt lên nhiệt độ 230 °C trong môi trường khí N<sub>2</sub> đến khi bột CdO hòa tan hoàn toàn. Tiếp đến dung dịch Se<sup>-2</sup> được tổng hợp từ 0,156 g bột Se (2 mmol) và 5 ml ODE được bơm nhanh vào bình cầu chứa dung dịch Cd-OA ở nhiệt độ trên. Quá trình phát triển NCs CdSe được giữ ở nhiệt độ 260 °C. Kích thước và cấu trúc tinh thể của QDs CdSe được điều khiển bằng cách lấy mẫu theo thời gian trong suốt quá trình phát triển hạt. Tất cả dung dịch được đưa về nhiệt độ phòng và làm lắng bằng ethanol. QDs CdSe thu được bằng cách ly tâm và phân tán trong dung dịch toluen để khảo sát các đặc trưng của mẫu.

Khảo sát các đặc trưng cấu trúc và tính chất quang. Hiển vi điện tử truyền qua (TEM) được thực hiện trên hệ đo JoelJem 1010. Phổ nhiễu xạ tia X (XRD) được thực hiện trên hệ đo Siemen D5005 sử dụng bức xạ Cu-K $\alpha$ 1 với bước sóng 0.15406 nm. Phân tích UV-Vis được thực hiện trên máy quang phổ (Varian-Cary-5000). Huỳnh quang của các mẫu được đo trên máy quang phổ kế với nguồn kích thích đèn xenon (Jobin Yvon Fluorolog FL3-22). Tất cả các phép đo đều được thực hiện ở nhiệt độ phòng.

## Kết quả và thảo luận

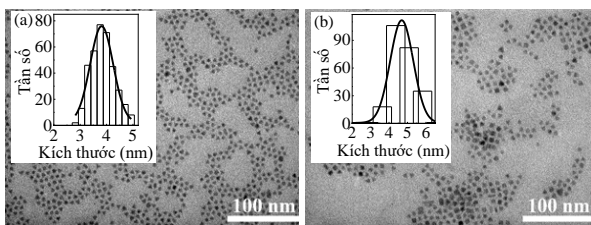
Hình 1 trình bày giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của các NC CdSe chế tạo ở các thời gian phản ứng khác nhau tương ứng 9 min; 30 min; 60 min; 120 min và 180 min. Các đỉnh XRD thu được đều thể hiện pha cấu trúc lập phương giả kim (zincblende) với các mặt (111); (220); (311) và (311) theo thẻ chuẩn ICDD số 65.2891 [14]. Kết quả cho thấy độ rộng vạch nhiễu xạ của các mặt tương đối rộng so với tinh thể khối, điều này hoàn toàn phù hợp với các NC có kích thước nhỏ. Với thời gian phản ứng tăng lên thì các đỉnh nhiễu xạ này hẹp dần và rõ nét hơn điều này chứng tỏ rằng thời gian tăng khả năng kết tinh tăng và dẫn đến kích thước các chúng cũng tăng lên [15].



Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ tia X của các NCs CdSe được chế tạo ở thời gian khác nhau.

Chúng tôi đã sử dụng phương pháp Debye-Scherrer để ước tính kích thước trung bình của các NC CdSe thông qua đỉnh nhiễu xạ (111) cao nhất. Kết quả tính toán thu được kích thước tăng từ 3,7 nm đến 5,6 nm khi tăng thời gian phản ứng từ 30 min đến 180 min.

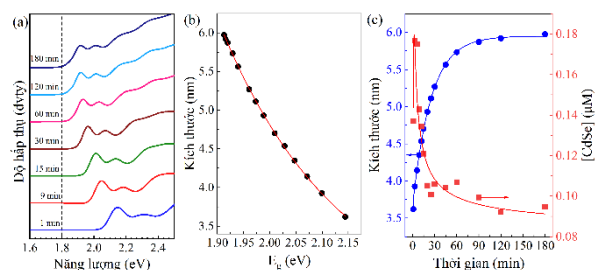
Cấu trúc hình thái học và sự phân bố kích thước của các NC cũng được phân tích qua ảnh TEM. Hình 2 trình bày hai ảnh TEM của các NC CdSe được chế tạo ở thời gian 30 min (Hình 2 (a)) và 120 min (Hình 2 (b)) ở nhiệt độ 260 °C. Kết quả từ ảnh TEM cho thấy các NC phân tán tốt, hình dạng khá đồng đều và rõ nét với kích thước trung bình được xác định từ ảnh TEM tương ứng là 3,9 nm (30 min) và 4.8 nm (120 min). Sự phân bố kích thước được thể hiện theo phân bố hàm Gaussian như được thể hiện ở hình nhỏ bên trong của Hình 2 và các kích thước này có sự chênh lệch không đáng kể so với các kích thước được ước tính từ tính toán từ XRD.



Hình 2: Ảnh TEM của NC CdSe được chế tạo ở 260 °C a) 30 min; b) 120 min.

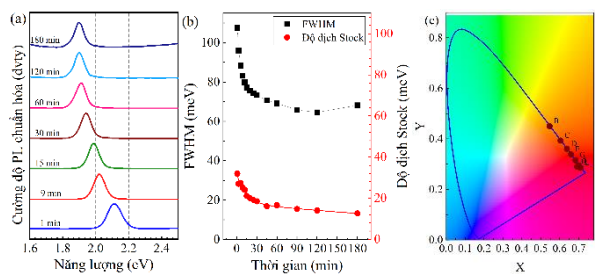
Phổ hấp thụ của các NC CdSe ở các thời gian phát triển hạt khác nhau được thể hiện ở Hình 3 (a). Chúng tôi quan sát thấy vị trí đỉnh hấp thụ thứ nhất bị dịch về vùng năng lượng thấp hơn khi thời gian phản ứng tăng lên. Năng lượng vùng cấm của các NC CdSe được xác định bằng cực trị của đạo hàm bậc hai các phổ hấp thụ. Năng lượng này của các NC CdSe đã được chế tạo cao hơn so với năng lượng vùng cấm của CdSe khối (1,75 eV), điều này là do sự đóng góp của hiệu ứng kích thước lượng tử. Ngoài ra, kích thước của các NC CdSe cũng được ước tính từ phổ hấp thụ dựa trên mối liên hệ giữa kích thước và vị trí đỉnh hấp thụ thứ nhất của NC CdSe có cấu trúc zincblend [11]. Mối liên hệ này được thể hiện ở Hình 3 (b). Có thể quan sát thấy kích thước xác định từ phổ hấp thụ có giá trị lớn hơn so với kích thước ước tính từ ảnh TEM và XRD, tuy nhiên sự chênh lệch này không quá lớn. Trên thực tế, năng lượng hấp thụ và phát xạ được đo một cách dễ dàng và chính xác hơn việc xác định kích thước NC từ ảnh vi cấu trúc. Do kích thước đơn lớp tới hạn (0,17 nm đối với CdSe) và độ tương phản tán xạ electron kém khiến việc xác định kích thước trở nên dễ bị sai lệch, bán kính trung bình cho thấy rằng sự sai lệch có thể xảy ra trong các phép đo TEM.

Động học phát triển của các NC CdSe được đánh giá theo mô hình tạo mầm và phát triển Lamer [16]. Hình 3 (c) mô tả sự thay đổi theo thời gian của kích thước hạt và nồng độ các NC CdSe trong suốt quá trình tổng hợp. Sau khi bơm tiền chất thì ở giai đoạn tạo mầm bùng nổ, nồng độ của các NC CdSe tăng nhanh chóng đạt giá trị cực đại do sự hình thành của các hạt tương đối nhỏ. Sự hội tụ kích thước xảy ra khi các NC trong dung dịch có kích thước lớn hơn kích thước tới hạn. Trong trường hợp này, các hạt có kích thước nhỏ hơn sẽ phát triển nhanh hơn các hạt lớn.



Hình 3: (a) Phổ hấp thụ, (b) mối liên hệ giữa kích thước và năng lượng vùng cấm; (c) thay đổi của kích thước và nồng độ của các NC CdSe theo thời gian.

Do sự giảm nồng độ monomer trong quá trình phát triển NC, kích thước tới hạn sẽ trở nên lớn hơn kích thước trung bình của các hạt, dẫn đến sự giảm tốc độ phát triển của NC. Đồng thời, bắt đầu quá trình mở rộng phân bố kích thước (quá trình Ostwald) do sự tan ra của các NC có kích thước nhỏ và sự tiếp tục phát triển của các NC có kích thước lớn hơn. Đồng thời các đỉnh huỳnh quang (PL) trở nên hẹp hơn (Hình 4(a)), có nghĩa là có sự hội tụ của phân bố kích thước. Phản ứng sau đó đã đi vào một quá trình tương đối ổn định trong đó CdSe sự phát triển tinh thể nano rất chậm, cả nồng độ và kích thước trung bình hầu như không đổi. Điều này cũng có thể quan sát qua phổ PL cho thấy sự mở rộng dần dần của các đỉnh, điều đó có nghĩa là phân bố kích thước được mở rộng, trong khi vị trí của các đỉnh không thay đổi nhiều (Hình 4 (a)).



Hình 4: (a) Phổ huỳnh quang; (b) FWHM và độ dịch Stock thay đổi theo thời gian; (c) Giản đồ tọa độ màu CIE của các NC CdSe.

Phổ PL của các NC CdSe theo thời gian phát triển hạt thu được ở nhiệt độ phòng kích thích với bước sóng 400 nm được thể hiện ở Hình 4 (a). Kết quả cho thấy cực đại PL dịch về phía năng lượng thấp khi thời gian phát triển hạt tăng lên. Hình dạng phổ khá đối xứng và sắc nét chứng tỏ nguồn gốc phát xạ là do sự tái hợp phát xạ của các exciton trong NC. Độ bán rộng phổ (FWHM) của phổ PL được trình bày ở Hình 4 (b). FWHM giảm một cách liên tục theo sự tăng lên của thời gian phát triển hạt, điều này chủ yếu là do sự không đồng nhất phát sinh từ sự tán sắc kích thước, đồng thời quá trình ủ nhiệt làm tăng cường khả năng kết tinh của mẫu do đó nó làm cho phổ PL trở nên hẹp hơn. Như được thể hiện trong Hình 4 (b), độ dịch Stokes như hàm phụ thuộc vào thời gian phát triển của các NC. Giá trị lớn nhất của độ dịch Stokes là 37 meV được quan sát đối với NC ở thời gian phát triển ngắn và giá trị nhỏ nhất khoảng 15 meV được quan sát với thời gian phản ứng ở 180 min. Độ dịch Stokes liên quan đến pha tinh thể, kích thước khác nhau và sự phân bố kích thước của QD và các trạng thái bẫy [17]. Độ dịch Stokes nhỏ và FWHM hẹp đã chỉ ra rằng các NC CdSe đã được chế tạo có bề mặt đồng nhất và sự phân bố kích thước hẹp. Hình 4 (c) biểu diễn giản đồ tọa độ màu CIE hiển thị màu sắc phát xạ PL của các NC CdSe. 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.

## Kết luận

Các NC CdSe đã được chế tạo thành công bằng phương pháp hóa ướt với kỹ thuật bơm nóng các tiền chất không sử dụng phosphine ở nhiệt độ 260 oC ở các thời gian phản ứng khác nhau từ 1 - 180 min. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hình thái học và tính chất quang của các mẫu đã được nghiên cứu chi tiết. Giản đồ nhiễu xạ XRD chứng tỏ các NC CdSe có cấu trúc lập phương giả kim. Động học phát triển các NC theo thời gian phản ứng được nhận định dựa trên cơ sở tính chất quang và kích thước của các NC CdSe. Với sự tăng lên của thời gian phản ứng, phổ hấp thụ và PL của chúng đều dịch về phía năng lượng thấp. Độ dịch Stokes của các NC CdSe nhỏ và giảm tương ứng với sự tăng lên của thời gian phản ứng. FWHM của phổ PL giảm do sự phân bố kích thước của các NC hẹp hơn. Do vậy, các NC này rất hứa hẹn cho nhiều ứng dụng với các tính chất quang cần được duy trì ổn định, chẳng hạn như LED, Pin mặt trời hoặc nhân sinh học.

## Acknowledgments

This research is funded by the Foundation for Science and Technology of the Ministry of Education and Training under grant number B2020-DHH-11.

## References

1. S.M. Ng, M. Koneswaran, R. Narayanaswamy, *RSC Adv.* 6 (2016) 21624-21661. <https://doi.org/10.1039/C5RA24987B>
2. C.H. R, J.D. Schiffman, R.G. Balakrishna, *Sensors Actuators, B Chem.* 258 (2018) 1191-1214. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.11.189>
3. L. Polavarapu, B. Nickel, J. Feldmann, A.S. Urban, *Adv. Energy Mater.* 7 (2017) 1700267. <https://doi.org/10.1002/aenm.201700267>
4. Y.J. Bao, J.J. Li, Y.T. Wang, L. Yu, L. Lou, W.J. Du, Z.Q. Zhu, H. Peng, J.Z. Zhu, *Chinese Chem. Lett.* 22 (2011) 843-846. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2010.12.008>
5. L.L. Xi, H.B. Ma, G.H. Tao, *Chinese Chem. Lett.* 27 (2016) 1531-1536. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2016.03.002>
6. B.S. Mashford, M. Stevenson, Z. Popovic, C. Hamilton, Z. Zhou, C. Breen, J. Steckel, V. Bulovic, M. Bawendi, S. Coe-Sullivan, P.T. Kazlas, *Nat. Photonics.* 7 (2013) 407-412. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2013.70>
7. I. Khan, K. Saeed, I. Khan, *Arab. J. Chem.* 12 (2019) 908-931. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011>
8. K. Kandasamy, H.B. Singh, S.K. Kulshreshtha, *J. Chem. Sci.* 121 (2009) 293-296. <https://doi.org/10.1007/S12039-009-0032-9>
9. L. Ludescher, D.N. Dirin, M.V. Kovalenko, M. Sztucki, P. Boesecke, R.T. Lechner, *Front. Chem.* 6 (2019) 672. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00672>
10. A.D. Saran, J.R. Bellare, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 369 (2010) 165-175. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.08.020>
11. J. Li, J. Chen, Y. Shen, X. Peng, *Nano Res.*, 11 (2018) 3991-4004. <https://doi.org/10.1007/s12274-018-1981-4>
12. R. Mrad, S.G. Kruglik, N.B. Brahim, R.B. Chaâbane, M. Negreire, *J. Phys. Chem. C.* 123 (2019) 24912-24918. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b06756>

13. C. Shi, A.N. Beecher, Y. Li, J.S. Owen, B.M. Leu, A.H. Said, M.Y. Hu, S.J.L. Billinge, *Phys. Rev. Lett.* 122 (2019) 026101. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.122.026101>
14. M.B. Mohamed, D. Tonti, A. Al-Salman, A. Chemseddine, M. Chergui, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 10533-10537. <https://doi.org/10.1021/jp051123e>
15. D. Saravanakumar, H.A. Oualid, Y. Brahmi, A. Ayeshamariam, M. Karunanaithy, A.M. Saleem, K. Kaviyarasu, S. Sivaranjani, M. Jayachandran, X. Li, K. Zhang, J. Li, J. Chen, Y. Wu, K. Liu, J. Song, H. Zeng, *Adv. Mater. Interfaces* 5 (2018) 1800010. <https://doi.org/10.1002/admi.201800010>
16. E. Campos-González, P. Rodríguez-Fragoso, G. Gonzalez De La Cruz, J. Santoyo-Salazar, O. Zelaya-Angel, *J. Cryst. Growth.* 338 (2012) 251-255. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysro.2011.10.046>