

CHẾ TẠO CHẤM LƯỢNG TỬ CdSe BẰNG PHƯƠNG PHÁP HÓA SẠCH

ỨNG THỊ DIỆU THÚY, NGUYỄN QUANG LIÊM

1. MỞ ĐẦU

Gần đây, các chấm lượng tử (QD) bán dẫn hợp chất II-VI như CdSe [1], CdZnSe [2], CdSSe [3] được quan tâm nghiên cứu nhiều do có thể phát quang hiệu suất cao trong vùng phổ khả kiến sóng ngắn đến hồng ngoại gần, tùy thuộc vào kích thước vật liệu. Đã có nhiều công bố quan trọng liên quan đến công nghệ chế tạo vật liệu [1] cũng như ứng dụng của chúng trong đánh dấu sinh học [4 - 6], pin mặt trời [7] và ứng dụng làm vật liệu phát quang trong chiếu sáng rắn,...[8 - 9].

Tiến bộ đặc biệt trong công nghệ chế tạo các QD CdE (E = S, Se, Te) với kích thước 1,2 - 11,5 nm đã được Murray và cộng sự thực hiện từ hợp chất cơ kim của Cd (điển hình là $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$) ở nhiệt độ cao ($> 300^\circ\text{C}$) [1]. Công nghệ chế tạo CdSe từ $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ cho phép chế tạo được vật liệu có độ đồng nhất cao (với độ sai khác kích thước $\sim 5\%$ sau khi thực hiện kết tủa chọn lọc), có tính chất phát quang tốt. Tuy nhiên, nhiều nhà nghiên cứu đã nhận thấy việc sử dụng tiền chất cơ kim $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ là rất độc, rất đắt, không bền ở nhiệt độ phòng, dễ cháy nổ ở nhiệt độ cao (khi phản ứng để tạo CdSe) do giải phóng một lượng khí lớn [10]. Vì vậy, không thể sản xuất được lượng lớn QD CdSe từ nguyên liệu cơ kim của Cd. Thành công có tính đột phá để khắc phục những hạn chế trên đã được Peng và cộng sự thực hiện: chế tạo QD CdSe chất lượng cao từ các hợp chất vô cơ ít độc hại như CdO , CdCl_2 , CdCO_3 ..., với kích thước từ 1,5 nm đến 25 nm có độ sai lệch phân bố kích thước khoảng 5% - 10% (không cần phải kết tủa chọn lọc) và hiệu suất lượng tử huỳnh quang đạt 20% - 30% [11]. Phân tích quá trình phản ứng hoá học cho thấy dù xuất phát từ các hợp chất vô cơ của Cd, nhưng trong trioctylphosphine oxide (TOPO) ở nhiệt độ cao Cd sẽ tạo phức với các phối tử mạnh như hexyl-, tetradecyl- hoặc dodecyl-phosphonic axit (DDPA), trở thành phức chất tương tự như một hợp chất cơ kim. Phức chất này sẽ phản ứng với Se đã được hòa tan trong các dung môi trioctylphosphine (TOP) hoặc tributylphosphine (TBP)... ở nhiệt độ khoảng $240\text{--}300^\circ\text{C}$, tạo thành các tinh thể nano CdSe. Khảo sát một số tiền chất vô cơ khác nhau của Cd cho thấy CdO đã được sử dụng thành công để chế tạo các QD CdSe chất lượng cao bằng phương pháp phản ứng hoá học một lần trong bình phản ứng (one-pot) [10]. Hơn nữa, phương pháp phản ứng hoá học một lần còn có ưu điểm là được thực hiện trong hệ kín và không cần tách các phức chất trung gian của Cd trước khi phản ứng; trong nhiều công bố, nó được xem là phương pháp hóa sạch (green chemistry) để chế tạo lượng lớn QD bán dẫn chất lượng cao [10]. (Lưu ý rằng giá QD CdSe rất đắt, và chỉ có một số hãng trên thế giới bán: ~ 1700 USD/mg năm 2004 và hơn 30 USD/mg hiện nay).

Hiệu suất lượng tử của các chấm lượng tử phụ thuộc rất rõ rệt vào trạng thái bề mặt cũng như các phối tử bao bọc (ligand). TOPO là phối tử hữu cơ cho phép chấm lượng tử CdSe phát quang hiệu suất cao. Tuy nhiên, lớp vỏ vô cơ ổn định và phù hợp hơn trong rất nhiều ứng dụng thực tế. Trên cơ sở phù hợp mạng và khả năng giam hãm hạt tải (điện tử và lỗ trống), ZnS và ZnSe và CdS đã được sử dụng để tạo vỏ cho chấm lượng tử CdSe. Reiss và cộng sự đã rất thành

công trong công nghệ bọc vỏ chấm lượng tử CdSe bằng một lớp ZnSe và ZnS hoặc hai lớp CdS/ZnS, cho phép huỳnh quang đạt hiệu suất lượng tử từ 60 - 85% [12-13].

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu chế tạo các QD CdSe có kích thước 2,8 - 5,0 nm, sử dụng nguyên liệu CdO và hệ thống phản ứng kín. Vật liệu chế tạo được có hình dạng tựa cầu với độ phân tán kích thước khoảng 10%. Chất lượng vật liệu tốt được khẳng định bằng phương pháp đo huỳnh quang và hiệu suất lượng tử huỳnh quang.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Chế tạo chấm lượng tử CdSe

2.1.1. Hóa chất

Các hóa chất được sử dụng để chế tạo các chấm lượng tử CdSe và CdSe/ZnSe: cadmium oxide (CdO) độ sạch 99,5%; tri-n-octylphosphine oxide (TOPO, $C_{24}H_{51}PO$, Merck) 98%; tri-n-octylphosphine (TOP, $C_{24}H_{51}P$, Fluka) 90%; hexadecylamine (HDA, $C_{16}H_{35}N$, Merck) 92%; dodecylphosphonic acid (DDPA, $C_{12}H_{27}O_3P$, polycarbon Inc.); selenium (Poole England) 99%; toluen và methanol (Merck); zinc stearate ($C_{36}H_{70}O_2Zn$, Aldrich).

2.2.2. Quy trình tổng hợp CdSe

Hỗn hợp của 0,4 mmol CdO, 0,8 mmol DDPA, 1,75 ml TOPO và 3,25 ml HDA được nạp vào bình cầu 3 cổ (dung tích 50 hoặc 100 ml). Đun nóng chảy hỗn hợp ở $60^\circ C$ và hút chân không khoảng 45 phút để loại bỏ oxy và các tạp chất dễ bay hơi. Sau đó, điền khí N_2 để tạo môi trường bảo vệ và nâng nhiệt độ lên $300^\circ C$. Ở nhiệt độ này, dung dịch nóng chảy của TOPO và HDA hoà tan CdO, tạo phức Cd với DDPA tạo thành dung dịch trong suốt màu vàng nhạt. Dung dịch được giữ ở $300^\circ C$ khoảng 15 phút, sau đó hạ và ổn định ở nhiệt độ mong muốn phản ứng xảy ra ($240 - 300^\circ C$, tùy thuộc vào kích thước QD muốn chế tạo). Phun nhanh 2,5 ml dung dịch TOPSe 0,4 M và khuấy mạnh. Sau một thời gian khoảng vài giây, dung dịch trong bình phản ứng đổi màu vàng nhạt, cam nhạt hoặc đậm tùy theo nhiệt độ phản ứng và thời gian lấy mẫu. Dung dịch TOPSe 0,4 M được chế tạo bằng cách hòa tan 1mmol Se trong TOP trong môi trường khí trơ (nito). Sản phẩm QD CdSe được kết tủa và làm sạch (ligand hữu cơ) bằng toluen và methanol. Sau đó, chúng được phân tán lại và bảo quản trong các dung môi khác nhau như n-hexan, toluene, chloroform,...

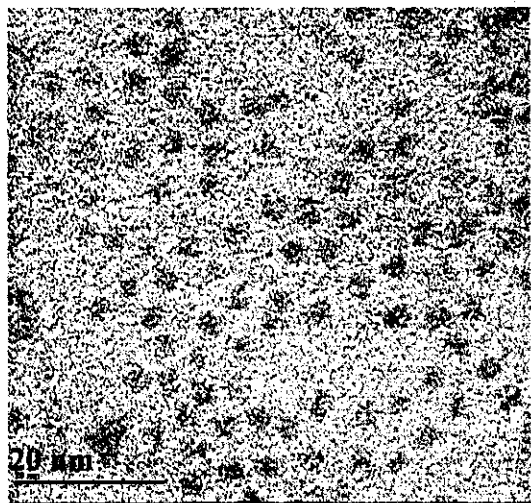
2.2. Phương pháp nghiên cứu thực nghiệm

Các mẫu chế tạo với các điều kiện công nghệ khác nhau được khảo sát kích thước, phân bố kích thước và hình dạng hạt bằng phương pháp ghi ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM, hệ đo HRTEM JEOL 4000EX, tại CEA, Cộng hòa Pháp).

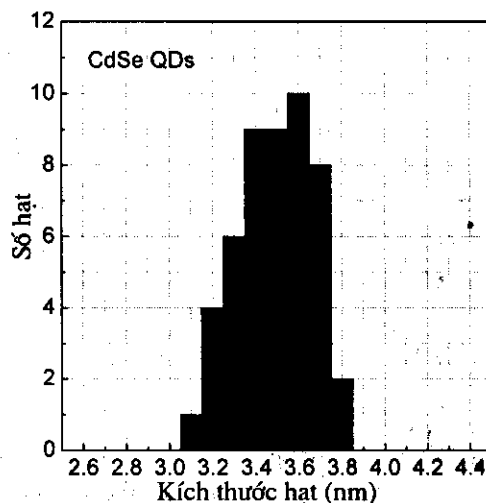
Tính chất hấp thụ của CdSe được khảo sát trên hệ đo quang phổ UV-Vis-NIR (Cary 5000). Phổ huỳnh quang và phép đo hiệu suất lượng tử huỳnh quang được thực hiện trên hệ đo huỳnh quang F-4500 FL. Có thể sử dụng các nguồn kích thích có bước sóng khác nhau trong vùng hấp thụ của QD để kích thích huỳnh quang. Trong thí nghiệm hiện tại, laser bán dẫn phát bước sóng 400 nm được sử dụng để kích thích huỳnh quang. Tín hiệu huỳnh quang được ghi nhận bằng ống nhân quang điện (Hamamatsu R928). Hiệu suất lượng tử huỳnh quang được xác định bằng cách so sánh diện tích phổ huỳnh quang nhận được trong cùng điều kiện kích thích, cùng độ hấp thụ của QD CdSe và của Rh 6G (có hiệu suất lượng tử được công bố là 95%).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Kích thước và tính chất quang (hấp thụ, huỳnh quang) của chấm lượng tử CdSe có thể được điều chỉnh bằng các thông số công nghệ như tỷ lệ của TOPO/HDA, Cd/Se, thời gian và nhiệt độ phản ứng. Trong bài báo này, chúng tôi sử dụng một số thông số công nghệ tối ưu đã được công bố về lượng sử dụng của TOPO/HDA, Cd/Se [13], dành sự quan tâm nghiên cứu về ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian đến kích thước và chất lượng của các QD CdSe. Tùy thuộc vào kích thước QD mong muốn, chúng tôi đã điều chỉnh nhiệt độ phản ứng của phức chất Cd với TOPSe và thời gian phát triển tinh thể. Khoảng nhiệt độ phù hợp để chế tạo các QD CdSe được xác định trong khoảng 240 - 300°C. Ở một nhiệt độ phản ứng xác định, thời gian phát triển tinh thể càng dài cho phép hạt tinh thể lớn hơn. Thực nghiệm cho thấy thời gian phát triển tinh thể khoảng 1 - 3 phút là tối ưu. Giữ nguyên thời gian nuôi tinh thể, nhiệt độ phản ứng được sử dụng làm yếu tố điều khiển một cách hiệu quả kích thước và tính chất quang của các QD CdSe. Ví dụ, khi thực hiện phản ứng ở nhiệt độ ~250°C, QD CdSe chế tạo được có kích thước ~3,4 nm trong thời gian phát triển tinh thể 1 phút, có độ bán rộng phổ huỳnh quang rất hẹp hơn so với khi thực hiện phản ứng ở cùng nhiệt độ, nhưng kéo dài thời gian phát triển tinh thể nhằm tạo QD có kích thước trung bình lớn. Trong khi đó, để chế tạo QD CdSe có kích thước lớn hơn (4 - 5 nm), với phân bố kích thước đồng đều hơn, cần điều chỉnh nhiệt độ phản ứng cao ~270°C và giữ nguyên thời gian nuôi tinh thể ngắn (một vài phút, tùy kích thước yêu cầu).



Hình 1a. Ảnh TEM của các QD CdSe chế tạo ở 250°C, 1 phút

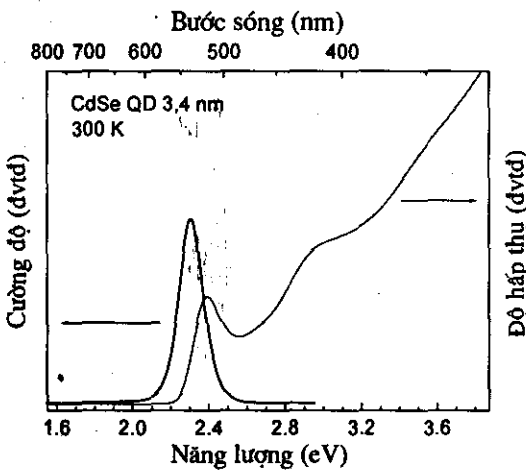


Hình 1b. Phân bố kích thước hạt CdSe chế tạo ở 250°C, 1 phút

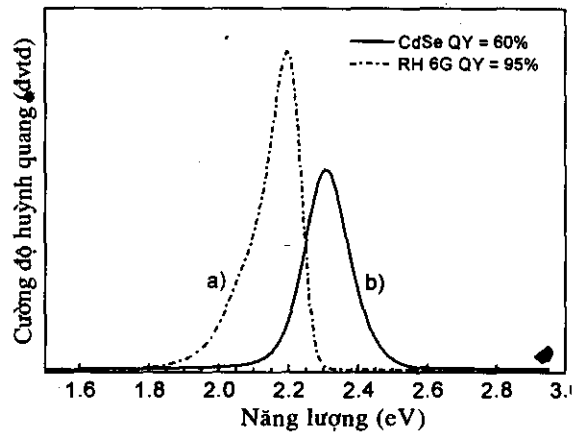
Phương pháp chế tạo QD CdSe từ tiền chất vô cơ CdO cho phép dễ dàng điều chỉnh kích thước hạt hơn phương pháp đi từ $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$: do CdO tạo phức khá bền vững với các chất hữu cơ như dodecylphosphonic acid làm cho tốc độ phản ứng hình thành CdSe chậm hơn nhiều so với sử dụng $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$, tạo ra các điều thuận lợi: có thể giảm nhiệt độ phản ứng, thời gian phản ứng tạo mầm tinh thể khá dài (~10 giây [10]) cho phép thao tác thực nghiệm dễ dàng hơn, dễ lặp lại hơn. Tốc độ phun TOPSe có ảnh hưởng trực tiếp đến sự hình thành mầm tinh thể cũng như sự phát triển đồng đều về kích thước của các QD CdSe. Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã sử dụng cấu trúc đặc biệt của ống phun gồm nhiều lỗ nhỏ có đường kính khoảng vài trăm μm để có thể phun đồng thời nhiều tia TOPSe vào bình phản ứng chứa phức Cd. Thực tế, có thể phun thành nhiều

tia nhỏ lượng 5 ml TOPSe trong khoảng 1 giây, tạo điều kiện hình thành mầm CdSe đồng đều, từ đó phát triển thành các QD có kích thước khá đồng nhất.

Hình 1a là ảnh vi hình thái TEM của một ví dụ mẫu QD CdSe chế tạo ở nhiệt độ 250 °C. Các hạt CdSe có kích thước khá đồng đều và hình dạng tựa cầu. Chúng tôi đã xác định phân bố kích thước hạt bằng cách đo kích thước của các chấm lượng tử CdSe theo trục dài và trục ngắn, lấy trung bình trong tổng số 50 hạt lựa chọn ngẫu nhiên. Kết quả phân bố kích thước hạt được biểu diễn trên hình 1b, cho giá trị chính của chấm lượng tử CdSe chế tạo được có kích thước trung bình là $3,4 \text{ nm} \pm 0,2 \text{ nm}$ và có độ sai lệch phân bố khoảng 10%. Về nguyên tắc, khi tính với số lượng hạt càng nhiều hơn, thống kê các giá trị kích thước trung bình sẽ cho thấy phân bố gần dạng Gauss hơn. Giá trị nhận được trực tiếp từ ảnh TEM thực tế đã được xác định trên các hạt có cả lớp vỏ phân tử hữu cơ (TOPO/ HDA) bên ngoài, nên có thể lớn hơn kích thước thật (trong đa số công bố, kích thước chấm lượng tử được xác định gián tiếp từ vị trí exciton trong phổ hấp thụ, thông qua tính toán với năng lượng do hiệu ứng giam hãm lượng tử các hạt tải và tương tác Coulomb).



Hình 2: Phổ hấp thụ và huỳnh quang của CdSe chế tạo ở 250 °C, 1 phút



Hình 3. Phổ huỳnh quang của Rh.6G (a) và CdSe (b) sử dụng để tính hiệu suất lượng tử

Hình 2 trình bày phổ hấp thụ và phổ huỳnh quang của QDs CdSe chế tạo ở 250°C, phân tán trong dung môi toluen. Phổ hấp thụ có dạng phổ đám với một số cực đại tương ứng với các chuyển dời giữa các trạng thái lượng tử khác nhau [14]. Đỉnh hấp thụ exciton ở $\sim 520 \text{ nm}$ (2,39 eV, tương ứng với chuyển dời $1S_{3/2}-1S_e$) rất rõ rệt chứng tỏ kích thước QD khá đồng nhất và chất lượng tinh thể tốt (hình 1b). Từ phổ hấp thụ, có thể chọn các bước sóng khác nhau trong vùng ngắn hơn 520 nm để kích thích hiệu quả huỳnh quang. Trong trường hợp này, phổ huỳnh quang nhận được với kích thích bằng laser diode phát ở bước sóng 400 nm. Các chấm lượng tử CdSe chế tạo được có cực đại huỳnh quang ở bước sóng 537 nm (2,31 eV, tương ứng với chuyển dời $1S_e-S_{3/2}$), có độ bán rộng phổ hẹp ($\sim 30 \text{ nm}$) và hiệu suất lượng tử huỳnh quang $\sim 60\%$. Nói chung, các QD chúng tôi chế tạo được phát huỳnh quang với độ bán rộng phổ trong khoảng 25 – 32 nm, có hiệu suất lượng tử trên 50%, nằm trong khoảng những số liệu đã công bố trên thế giới về QD CdSe chất lượng cao [15, 16].

Khi nhiệt độ nuôi tinh thể tăng, cực đại hấp thụ và huỳnh quang của QD CdSe chế tạo được dịch về phía sóng dài, tương ứng với kích thước hạt tăng. Cần nhấn mạnh rằng có thể điều khiển kích thước hạt lớn bằng cách kéo dài thời gian nuôi tinh thể. Tuy nhiên, do sự phát triển của tinh

thể có cạnh tranh nhau theo quá trình Ostwald [17], nên sau một thời gian, các tinh thể mầm nhỏ phát triển chậm hơn, thậm chí bị tan dần thành kích thước nhỏ hơn, trong khi đó các mầm lớn hơn được ưu tiên phát triển, làm cho phân bố kích thước hạt bị mở rộng ở vùng kích thước nhỏ. Nhiệt độ nuôi tinh thể cao là giải pháp thay thế để điều khiển hiệu quả vùng kích thước của các QD, cho phép tốc độ phản ứng tạo mầm xảy ra nhanh, đồng thời tốc độ phát triển tinh thể cũng lớn hơn. Vì vậy, có thể tạo được các QD có kích thước lớn hơn với phân bố kích thước không bị quá phân tán do thời gian nuôi tinh thể kéo dài.

Hình 3 trình bày phổ huỳnh quang của Rh 6G và của QD chế tạo được với cùng độ hấp thụ (khoảng 0,1), kích thích bằng laser diode phát ở bước sóng 400 nm. Hiệu suất lượng tử huỳnh quang được xác định bằng cách so sánh tích phân toàn diện tích phổ huỳnh quang trong vùng bước sóng tương ứng. Ở đây, chúng tôi đã công nhận Rh 6G có hiệu suất lượng tử 95% như nhiều công bố [13] đã sử dụng, để làm chuẩn so sánh. Kết quả là các QD CdSe với kích thước khác nhau có hiệu suất lượng tử khá cao, ví dụ như mẫu trình bày trong hình 3 đạt được giá trị ~60%. Thực tế, mẫu này có huỳnh quang khá rõ ràng ngay dưới ánh sáng ban ngày trong phòng thí nghiệm.

4. KẾT LUẬN

Chúng tôi đã chế tạo các chấm lượng tử CdSe và CdSe/ZnSe có kích thước trong vùng 2,8 – 5,0 nm, sử dụng nguyên liệu CdO và hệ thống phản ứng kín. Sản phẩm tạo được có chất lượng tốt: có hình dạng tựa cầu, sai lệch phân bố kích thước khá nhỏ (~10%), có tính chất huỳnh quang tốt (huỳnh quang với độ bán rộng phổ ~25 – 32 nm, phổ hấp thụ với đỉnh hấp thụ exciton rõ rệt, hiệu suất huỳnh quang cao ~60%). Chúng tôi đã khảo sát ảnh hưởng của một số điều kiện công nghệ chế tạo, đặc biệt là nhiệt độ phản ứng (tạo mầm nanô tinh thể, trong khoảng 240 – 300°C) và thời gian nuôi (phát triển tinh thể, từ 30 giây đến hàng chục phút) tới chất lượng và phân bố kích thước của các chấm lượng tử CdSe và CdSe/ZnSe. Trong điều kiện phòng thí nghiệm hiện có, chúng tôi đã xây dựng và chủ động được công nghệ để chế tạo các chấm lượng tử với những thay đổi cấu trúc/ kích thước theo yêu cầu, phục vụ tốt cho công tác nghiên cứu và ứng dụng. Khi cần ứng dụng lượng sản phẩm lớn (ví dụ trong công nghệ chiếu sáng trạng thái rắn – solid state lighting, trong kỹ thuật đánh dấu huỳnh quang – fluorescence labeling), quy mô chế tạo sản phẩm có thể được nâng cao tới hàng gam mỗi mẻ.

Các tác giả cảm ơn Dr Reiss đã có những thảo luận quý báu về công nghệ chế tạo vật liệu, giúp ghi ảnh TEM và đo hiệu suất huỳnh quang. Chương trình Nghiên cứu cơ bản trong Khoa học Tự nhiên và Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã tài trợ kinh phí thực hiện nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. C. B. Murray, D. J. Norris and M. G. Bawendi - *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 8706.
2. P. Reiss - *Nanoscale Res Lett.*, DOI 10.1007/s11671-006-9001-0, 2006.
3. H. Song and S. Lee - *Nanotech.* **18** (2007) 055402.
4. W.C.W. Chan, S.M. Nie - *Science* **281** (1998) 2016.
5. M. Han, X. Gao, J.Z. Su, S. Nie - *Nat. Biotechnol.* **19** (2001) 631.
6. N. Charvet, P. Reiss, A. Roget, A. Dupuis, D. Grunwald, S. Carayon, F. Chandezon, T. Livache - *J. Mater. Chem.* **14** (2004) 2638.
7. N.C. Greenham, X. Peng, A.P. Alivisatos - *Phys. Rev. B* **54** (1996) 17628.

8. B. O. Dabbousi, J. R. Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen, and M.G. Bawendi - J. Phys. Chem. B **101** (1997) 9463.
9. S. Nizamoglu, T. Ozel, E. Sari, H. V. Demir - Nanotech. **18** (2007) 065709.
10. Z. A. Peng and X. Peng - J. Am. Chem. Soc. **123** (2001) 183.
11. L. Qu, Z.A. Peng and X. Peng - Nano Lett. **1** (2001) 333.
12. P. Reiss, J. Bleuse and A. Pron - Nano Lett. **2** (2002) 781.
13. P. Reiss, S. Carayon, J. Bleuse, A. Pron - Synthetic Metals **139** (2003) 649.
14. J. Li, J-B. Xia - Phys. Rev. B **61** (2000) 15880.
15. M. J. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, A. P. Alivisatos - Science **281** (1998) 2013.
16. L. Qu and X. Peng - J. Am. Chem. Soc. **124** (2002) 2049.
17. A. Knight, J. Gaunt, T. Davidson, V. Chechik, S. Windsor - NPL Rep. DQL-AS 007, 2004, 11.

SUMMARY

PREPARATION OF CdSe QUANTUM DOTS USING A GREEN CHEMICAL REACTION METHOD

In this paper we present the study of the CdSe quantum dots preparation using a closed chemical reaction system and inorganic CdO compound as a starting material. Several advantage features of the mentioned method are as follows: safely chemical reaction, quantum dots made have quasi-spherical shape with mean sizes in the range 2.8 – 5.0 nm (determined from the TEM images). The size dispersion of 10% has been achieved for as-prepared quantum dots without any selective precipitation that was controlled by the temperature for crystallite seeding and the time for growing as well. High quality of the CdSe quantum dots has been confirmed by photoluminescence measurement which gives the spectra with full width at half maximum of 25 – 32 nm and the quantum yield of 60%.

Địa chỉ:

Nhận bài ngày 7 tháng 3 năm 2007

Viện Khoa học vật liệu, Viện KHCNVN