

Mn-DOPED CdSSe TERNARY SEMICONDUCTOR NANOCRYSTALS: STRUCTURE, OPTICAL PROPERTIES AND ENERGY TRANSFER

Nguyen Xuan Ca¹, Nguyen Thi Khanh Van¹, Nguyen Thi Hien¹, Pham Thanh Hieu²,
 Nguyen Thi Thu Hoan³, Nguyen Van Truong³, Pham Minh Tan^{3*}

¹TNU - University of Sciences, ²TNU - University of Agriculture and Forestry, ³TNU - University of Technology

ARTICLE INFO		ABSTRACT
Received:	09/9/2022	This paper presents the results of fabrication of CdSSe semiconductor nanocrystals (NCs) doped with Mn ²⁺ ions with varying concentrations (0-5%) by wet chemical method. The optical properties and structural of the CdSSe NCs were investigated by changing the S/Se ratio. The fabricated CdSSe NCs have a cubic structure. The presence of elements and their compositions in the samples were determined through energy dispersive spectroscopy (EDX). The luminescence properties of the Mn-doped CdSSe NCs were investigated through photoluminescence spectroscopy (PL). Emission spectra of the Mn-doped CdSSe NCs located in the visible light region with two characteristic emission peaks at wavelengths of 426-436 nm and 584-587 nm, respectively. Two emission peaks correspond to the emission of the CdSSe host and the emission of Mn ²⁺ ions (corresponding to the energy transition ⁴ T ₁ - ⁶ A ₁). The energy transfer process from the host to the impurity and the efficiency of this process have been studied and determined. The Mn-doped CdSSe NCs have a much longer lifetime than the undoped CdSSe NCs, giving them great potential for applications in solar cells and biomarkers.
Revised:	07/10/2022	
Published:	10/10/2022	
KEYWORDS		
CdSSe		
Mn		
Dopping		
Optical properties		
Energy transfer		

NANO TINH THỂ BÁN DẪN BA THÀNH PHẦN CdSSe PHA TẠP Mn: CẤU TRÚC, TÍNH CHẤT QUANG VÀ TRUYỀN NĂNG LƯỢNG

Nguyễn Xuân Ca¹, Nguyễn Thị Khánh Vân¹, Nguyễn Thị Hiền¹, Phạm Thanh Hiếu²,
 Nguyễn Thị Thu Hoàn³, Nguyễn Văn Trường³, Phạm Minh Tân^{3*}

¹Trường Đại học Khoa học - ĐH Thái Nguyên, ²Trường Đại học Nông Lâm - ĐH Thái Nguyên

³Trường Đại học Kỹ thuật Công nghiệp - ĐH Thái Nguyên

THÔNG TIN BÀI BÁO		TÓM TẮT
Ngày nhận bài:	09/9/2022	Bài báo trình bày kết quả chế tạo các nano tinh thể (NC) bán dẫn CdSSe pha tạp ion Mn ²⁺ với nồng độ thay đổi (0-5%) bằng phương pháp hóa ướt. Tính chất quang và cấu trúc của các NC CdSSe được nghiên cứu chi tiết khi thay đổi tỷ lệ S/Se. Các NC CdSSe chế tạo được có cấu trúc lập phương giả kim - zincblende (ZB). Chúng tôi đã sử dụng phổ tán sắc năng lượng (EDX) để xác định sự hiện diện của các nguyên tố và thành phần của chúng có trong mẫu. Tính chất quang của các NC CdSSe pha tạp Mn được nghiên cứu thông qua phổ quang huỳnh quang (PL). Các NC CdSSe pha tạp Mn có phổ phát xạ nằm trong vùng ánh sáng nhìn thấy với hai đỉnh phát xạ đặc trưng tại bước sóng 426-436 nm và 584-587 nm. Hai đỉnh phát xạ này tương ứng với phát xạ của nền CdSSe và phát xạ của các ion Mn ²⁺ (tương ứng với chuyển mức năng lượng ⁴ T ₁ - ⁶ A ₁). Quá trình truyền năng lượng từ nền tới tạp và hiệu suất của quá trình này đã được chúng tôi nghiên cứu và xác định. Kết quả nghiên cứu cho thấy các NC CdSSe pha tạp Mn có thời gian sống dài hơn rất nhiều các NC CdSSe không pha tạp, giúp chúng có nhiều tiềm năng ứng dụng trong pin mặt trời và đánh dấu sinh học.
Ngày hoàn thiện:	07/10/2022	
Ngày đăng:	10/10/2022	
TỪ KHÓA		
CdSSe		
Mn		
Pha tạp		
Tính chất quang		
Truyền năng lượng		

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.6481>

* Corresponding author. Email: tanpm@tnut.edu.vn

1. Mở đầu

Các nano tinh thể bán dẫn từ (NMS) là các nano tinh thể (NC) bán dẫn như CdS, CdSe, ZnSe, ZnS... được pha tạp với một hoặc vài nguyên tố thuộc nhóm kim loại chuyển tiếp (KLCT) có từ tính như Fe, Co, Ni, Mn... [1] – [5]. Pha tạp các KLCT vào các NC bán dẫn sẽ thay đổi nhiều tính chất vốn có của vật liệu nền như các tính chất quang và điện từ thông qua tương tác trao đổi sp-d [6]. Điều này là do ảnh hưởng của hiệu ứng tách vạch Zeeman không lồ, kết quả của sự tương tác trao đổi giữa các ion kim loại chuyển tiếp và trạng thái điện tử của các NC mạng nền [7]. Các NC bán dẫn pha tạp ion Mn^{2+} sẽ xuất hiện thêm đỉnh phát xạ ở khoảng bước 585 nm do chuyển mức năng lượng ${}^4T_1 - {}^6A_1$ đặc trưng của ion Mn^{2+} . Các tính chất quang, điện từ của các NC bán dẫn pha tạp Mn có thể dễ dàng điều khiển khi thay đổi nồng độ Mn, hình dạng và kích thước hạt. Các NMS pha tạp với các ion kim loại chuyển tiếp như Mn^{2+} sẽ tạo ra các NC bán dẫn từ pha loãng có thể được sử dụng trong các thiết bị điện tử và quang tử [8]. Do đó, việc pha tạp các NC bán dẫn với các ion kim loại chuyển tiếp đã trở thành mối quan tâm cơ bản trong nghiên cứu khoa học cũng như trong các ứng dụng quang tử [9], [10].

CdSe và CdS là các hợp chất bán dẫn trong nhóm A_2B_6 có độ rộng vùng cấm của bán dẫn khối tương ứng khoảng 1,7 và 2,4 eV [11], [12]. Chúng là các hợp chất bán dẫn vùng cấm thẳng với các tính chất quang thú vị, được nghiên cứu từ rất sớm và nhiều nhất so với các hợp chất bán dẫn khác. Các NC CdS và CdSe có khả năng phát xạ trong vùng ánh sáng khả kiến với các bước sóng tương ứng trong khoảng 390-480 nm và 500-620 nm khi điều khiển kích thước hạt, do đó chúng có thể được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như chiếu sáng, quang xúc tác, pin năng lượng mặt trời và đánh dấu sinh học. Bằng việc kết hợp hai chất bán dẫn CdS và CdSe, các nhà khoa học đã tạo ra các hợp chất bán dẫn ba thành phần $CdS_{1-x}Se_x$. Khi thay đổi cả kích thước hạt và thành phần x, các NC bán dẫn ba thành phần $CdS_{1-x}Se_x$ có thể phát xạ trong vùng ánh sáng rộng hơn rất nhiều so với các NC bán dẫn CdS và CdSe, điều này sẽ mở rộng hơn nữa các ứng dụng của chúng trong cuộc sống. Tuy nhiên cho đến nay các ion KLCT chủ yếu được pha tạp trong các NC bán dẫn hai thành phần, chưa có nhiều nghiên cứu về tính chất quang, điện từ của các NC bán dẫn ba thành phần pha tạp các ion KLCT. Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ pha tạp Mn, tỷ lệ tiền chất S/Se đến cấu trúc và tính chất quang của các NC bán dẫn ba thành phần CdSSe:Mn cũng như tìm hiểu và giải thích quá trình truyền năng lượng từ mạng nền CdSSe tới các ion Mn^{2+} .

2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất

Hóa chất dùng để chế tạo các nano tinh thể bao gồm: bột CdO (99%), muối $Mn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$ (98%), bột Se (99,98%), bột S (99,98%), 1-octadecene (ODE, 90%), tri-n-octylphosphine (TOP, 97%), axit oleic (OA, 90%), toluene (97%) và isopropanol (98%). Tất cả hóa chất được mua từ hãng Sigma-Aldrich.

2.2. Chế tạo các nano tinh thể CdSSe và CdSSe pha tạp Mn

Hòa bột S và Se trong ODE và TOP ở nhiệt độ 100°C tới khi S và Se tan hết ta thu được dung dịch 1 chứa các ion S^{2-} và Se^{2-} . Khuấy trộn CdO với OA và ODE tại nhiệt độ 200 °C trong thời gian 60 phút được dung dịch 2 chứa các ion Cd^{2+} . Hoà muối $Mn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$ trong TOP và ODE tại nhiệt độ 100°C trong thời gian 30 phút được dung dịch 3 chứa các ion Mn^{2+} . Trộn dung dịch 2 vào dung dịch 3 và nâng nhiệt độ lên 280°C, tại nhiệt độ này bơm nhanh dung dịch 1 vào hỗn hợp hai dung dịch trên và giữ phản ứng trong thời gian 30 phút, ta thu được dung dịch chứa các NC CdSSe:Mn. Nồng độ Mn phụ thuộc vào tỷ số $Mn^{2+}/(Mn^{2+}+Cd^{2+})$. Các NC được ly tâm làm sạch với isopropanol và phân tán trong toluene để thực hiện các phép đo tiếp theo. Các phản ứng được thực hiện trong môi trường khí Ar để chống sự oxy hóa.

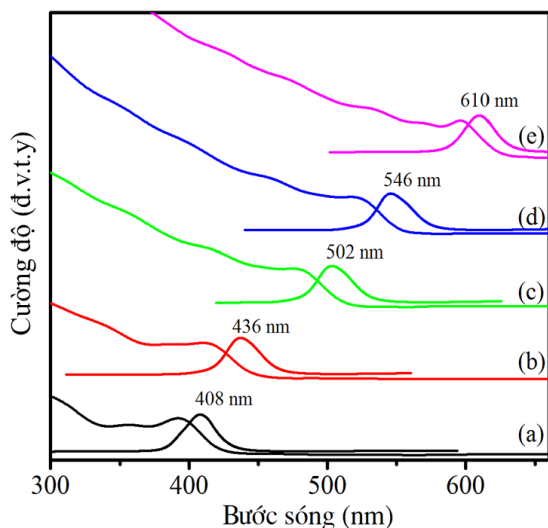
2.3. Các phương pháp khảo sát đặc trưng

Thành phần và sự có mặt của các nguyên tố có trong các mẫu được xác định bằng phổ tán sắc năng lượng (EDX, Model JOEL JSM-5610). Phổ hấp thụ quang học được đo bằng máy hấp thụ Jasco V-770 (Varian). Phổ quang huỳnh quang và thời gian sống huỳnh quang được đo bằng máy FLS1000, Edingburgh. Cấu trúc tinh thể của các mẫu được khảo sát bằng máy nhiễu xạ tia X (SIEMENS D-5005).

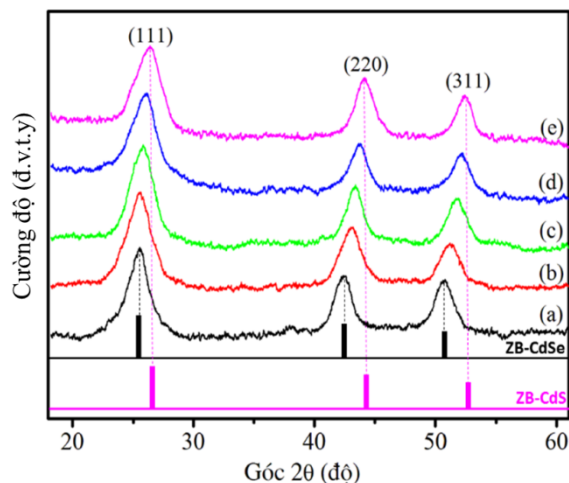
3. Kết quả và thảo luận

Đặc trưng phát xạ của các NC bán dẫn ba thành phần có thể điều khiển linh hoạt khi thay đổi tỷ lệ giữa các nguyên tố. Để nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ $x=S/Se$ đến tính chất quang của các NC $CdS_{1-x}Se_x$ chúng tôi tiến hành thay đổi x từ 0-1 và đo phổ hấp thụ, quang huỳnh quang của chúng, kết quả được quan sát trên hình 1. Với $x=0$ (là các NC CdS), đỉnh hấp thụ và phát xạ của các NC CdS tương ứng tại các bước sóng 393 và 408 nm. Đỉnh hấp thụ tại bước sóng 393 nm được gọi là đỉnh hấp thụ exciton thứ nhất, tương ứng với chuyển mức $1S_{3/2}-1S_e$. Từ vị trí đỉnh hấp thụ này, đường kính của các NC CdS có thể được xác định qua công thức thực nghiệm của Yu [13]: $d = (-6.6521 \cdot 10^{-8})\lambda^3 + (1.9557 \cdot 10^{-4})\lambda^2 + (9,2352)\lambda + 13.29$, với λ là bước sóng của đỉnh hấp thụ exciton thứ nhất, giá trị thu được $d = 3,2$ nm. Đỉnh phát xạ tại 408 nm là do quá trình tái hợp của điện tử ở vùng dẫn với lỗ trống ở vùng hoá trị, còn được gọi là phát xạ vùng-vùng. Từ hình 1 ta nhận thấy khi x tăng thì cả phổ hấp thụ và huỳnh quang của các NC $CdS_{1-x}Se_x$ đều dịch về phía bước sóng dài do độ rộng vùng cấm của các NC $CdS_{1-x}Se_x$ giảm xuống. Với $x=1$ (là các NC CdSe), đỉnh hấp thụ và phát xạ của các NC CdSe tương ứng tại các bước sóng 596 và 610 nm. Với vị trí đỉnh hấp thụ tại 596 nm, kích thước của các NC CdSe được xác định khoảng 5,7 nm thông qua công thức [13]: $d = (1.6122 \cdot 10^{-9})\lambda^4 - (2.6575 \cdot 10^{-6})\lambda^3 + (1,6242)\lambda^2 - (0,4277)\lambda + 41.57$. Vị trí đỉnh hấp thụ, huỳnh quang, năng lượng vùng cấm và kích thước của các NC được biểu thị trong bảng 1.

Để nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ $x = S/Se$ đến cấu trúc tinh thể của các NC $CdS_{1-x}Se_x$ chúng tôi tiến hành đo giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu khi x thay đổi từ 0-1, kết quả được quan sát trên hình 2. Từ hình 2, với $x=1$ (CdSe), có thể quan sát thấy ba đỉnh nhiễu xạ tại các góc $25,52^\circ$; $42,46^\circ$ và $50,68^\circ$ tương ứng với các mặt phẳng mạng [111], [220] và [311] của cấu trúc lập phương giả kim của các NC CdSe (Fm , JCPDS #65-2891) [14].



Hình 1. Phổ hấp thụ và huỳnh quang của các NC $CdS_{1-x}Se_x$ với: (a) $x=0$, (b) $x=0,3$, (c) $x=0,5$, (d) $x=0,7$, (e) $x=1$.



Hình 2. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các NC $CdS_{1-x}Se_x$ với: (a) $x=1$ (CdSe), (b) $x=0,7$, (c) $x=0,5$, (d) $x=0,3$, (e) $x=0$ (CdS).

Bảng 1. Vị trí đỉnh hấp thụ, huỳnh quang, năng lượng vùng cấm và kích thước của các NC chế tạo được

Mẫu	Đỉnh hấp thụ (nm)	Đỉnh huỳnh quang (nm)	Năng lượng vùng cấm (eV)	Kích thước hạt (nm)
CdS	393	408	3,15	3,2
CdS _{0,3} Se _{0,7}	415	436	2,98	-
CdS _{0,5} Se _{0,5}	482	502	2,57	-
CdS _{0,7} Se _{0,3}	524	546	2,36	-
CdSe	596	610	2,08	5,7

Cấu trúc tinh thể của các NC CdS ($x=0$) cũng hoàn toàn tương tự như các NC CdSe với 3 đỉnh nhiễu xạ tại các góc $26,41^\circ$; $44,09^\circ$ và $52,36^\circ$. Khi x giảm, các NC CdS_{1-x}Se_x không thay đổi cấu trúc tinh thể kiểu lập phương, tuy nhiên vị trí các đỉnh nhiễu xạ dịch dần về phía góc 2θ lớn hơn. Hằng số mạng 'a' cho cấu trúc khối được xác định thông qua mặt phẳng [111] bằng cách sử dụng phương trình [15]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (1)$$

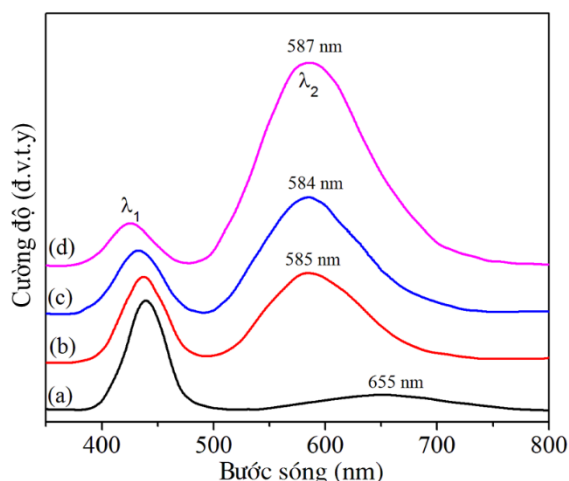
trong đó, d_{hkl} là khoảng cách giữa các mặt phẳng mạng được tính từ phương trình Bragg: $n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin\theta$ và h, k, l là các chỉ số Miller. Các đỉnh nhiễu xạ và hằng số mạng tinh thể được tính toán từ dữ liệu XRD và hiển thị trong bảng 2. Các giá trị hằng số mạng tinh thể của các mẫu giảm từ $6,05$ đến $5,83 \text{ \AA}$ tương ứng với hằng số mạng của CdSe và CdS. Từ sự phụ thuộc tuyến tính của a vào x có thể kết luận rằng các NC CdS_{1-x}Se_x chế tạo được có các thành phần S và Se phân bố đồng đều [16].

Bảng 2. Vị trí các đỉnh nhiễu xạ và hằng số mạng tinh thể

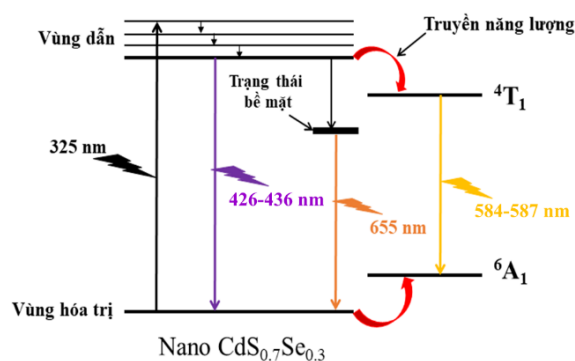
Mẫu	(111)	(220)	(311)	a (Å)
CdS	26,41	44,09	52,36	5,83
CdS _{0,3} Se _{0,7}	26,08	43,72	52,10	5,90
CdS _{0,5} Se _{0,5}	25,81	43,35	51,76	5,96
CdS _{0,7} Se _{0,3}	25,56	43,01	51,20	6,01
CdSe	25,52	42,46	50,68	6,05

Sau khi nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ S/Se đến cấu trúc và tính chất quang của các NC CdS_{1-x}Se_x, chúng tôi sẽ tiếp tục nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ tạp Mn đến các tính chất quang và truyền năng lượng của các NC CdS_{1-x}Se_x pha tạp Mn. Như đã nói ở trên, các NC bán dẫn pha tạp Mn có phát xạ đặc trưng ở bước sóng khoảng 585 nm do chuyển tiếp $^4T_1 - ^6A_1$, để phân biệt rõ ràng giữa phát xạ của nền và phát xạ của tạp, từ kết quả quan sát trong hình 1, chúng tôi lựa chọn các NC CdS_{0,7}Se_{0,3} (có đỉnh phát xạ exciton cách xa nhất đỉnh phát xạ của Mn tại 585 nm) để pha tạp các ion Mn. Để cho đơn giản, từ giờ đến cuối bài báo chúng tôi ký hiệu các NC CdS_{0,7}Se_{0,3} là CdSSe. Hình 3 là phổ phát xạ (PL) của các NC CdSSe không pha tạp và pha tạp các ion Mn với nồng độ 1, 3 và 5%. Với các NC CdSSe không pha tạp, phổ PL có hai đỉnh phát xạ tại các bước sóng 439 và 655 nm . Hai đỉnh phát xạ tại 439 và 655 nm tương ứng với phát xạ vùng-vùng và phát xạ do các trạng thái bề mặt hoặc sai hỏng mạng tinh thể của các NC CdSSe. Với các NC CdSSe pha tạp Mn, phổ PL vẫn có hai đỉnh phát xạ. Đỉnh phát xạ phía bước sóng ngắn dịch xanh từ 436 về 426 nm khi nồng độ Mn tăng từ 1-5%, hiện tượng dịch xanh này có thể là do sự giảm kích thước của các NC. Rất có thể khi tăng nồng độ Mn, lượng ligand TOP được sử dụng nhiều hơn và đây là nguyên nhân gây chậm sự phát triển kích thước của các NC, các kết quả tương tự cũng đã được quan sát với các NC CdSe [11]. Trong khi đó đỉnh phát xạ phía bước sóng dài (từ 584 - 587 nm) gần như không thay đổi khi tăng nồng độ Mn. Đỉnh phát xạ này được quy cho phát xạ của ion Mn khi điện tử từ trạng thái 4T_1 tái hợp với lỗ trống ở trạng thái 6A_1 như sơ đồ minh họa trên Hình 4. Đỉnh phát xạ này không thể là phát xạ do các trạng thái bề mặt hoặc sai hỏng mạng tinh thể của các NC CdSSe do có cường độ lớn hơn nhiều và vị trí thay

đòi rất ít khi tăng nồng độ tạp. Kết quả quan sát trên hình 3 cho thấy khi nồng độ Mn tăng trong khi cường độ phát xạ của đỉnh phía bước sóng ngắn giảm thì cường độ phát xạ của đỉnh phía bước sóng dài (từ 584-587 nm) lại tăng. Cường độ phát xạ của đỉnh (từ 584 - 587 nm) tăng khi tăng nồng độ Mn phù hợp với có nhiều tâm phát xạ tạp cho tái hợp 4T_1 - 6A_1 . Kết quả này cũng chứng tỏ khi nồng độ tạp Mn lên đến 5% vẫn chưa xảy ra quá trình dập tắt huỳnh quang do nồng độ. Cường độ phát xạ của đỉnh phía bước sóng ngắn giảm khi tăng nồng độ Mn có thể do hai nguyên nhân: (i) sai hỏng mạng tinh thể nhiều hơn do sự thay thế của các ion Mn^{2+} cho các ion Cd^{2+} , kết quả dẫn đến tăng cường số tâm tái hợp không phát xạ. (ii) quá trình truyền năng lượng từ phát xạ của nền CdSSe cho các ion Mn^{2+} , khi đó phát xạ của nền đóng vai trò như một nguồn kích thích cho phát xạ của tạp [1].



Hình 3. Phổ PL của các NC: (a) CdSSe, (b) CdSSe:Mn 1%, (c) CdSSe:Mn 3% và (d) CdSSe:Mn 5% dưới bước sóng kích thích 325 nm.



Hình 4. Cấu trúc vùng năng lượng và các cơ chế phát xạ, truyền năng lượng trong các NC CdSSe pha tạp Mn

Quá trình truyền năng lượng từ nền CdSSe tới tạp Mn có thể được giải thích như sau. Khi nhận năng lượng kích thích với bước sóng 325 nm, điện tử từ vùng hoá trị của CdSSe chuyển lên vùng dẫn, chúng hồi phục đa phonon về trạng thái có mức năng lượng thấp nhất trong vùng dẫn, tại đây có 3 khả năng phát xạ có thể xảy ra: (i) Điện tử tái hợp với lỗ trống ở vùng hoá trị của CdSSe phát xạ bước sóng từ 426-436 nm. (ii) Điện tử bị bẫy bởi các trạng thái bề mặt rồi tái hợp với lỗ trống ở vùng hoá trị và phát ra bức xạ có bước sóng 655nm. (iii) Điện tử truyền một phần năng lượng của nó, chuyển xuống trạng thái 4T_1 sau đó tái hợp với lỗ trống ở trạng thái 6A_1 phát ra bức xạ có bước sóng từ 584-587 nm. Sơ đồ của các quá trình phát xạ này có thể quan sát trong hình 4. Sự truyền năng lượng từ tâm cho sang tâm nhận thường làm dập tắt huỳnh quang của vật liệu nền, hiện tượng này cũng thường được quan sát trong một số vật liệu nền pha tạp các ion KLCT hoặc đất hiếm [9], [10], [17].

Hiệu suất của quá trình truyền năng lượng từ nền CdSSe tới các ion Mn^{2+} có thể được xác định thông qua công thức [17]:

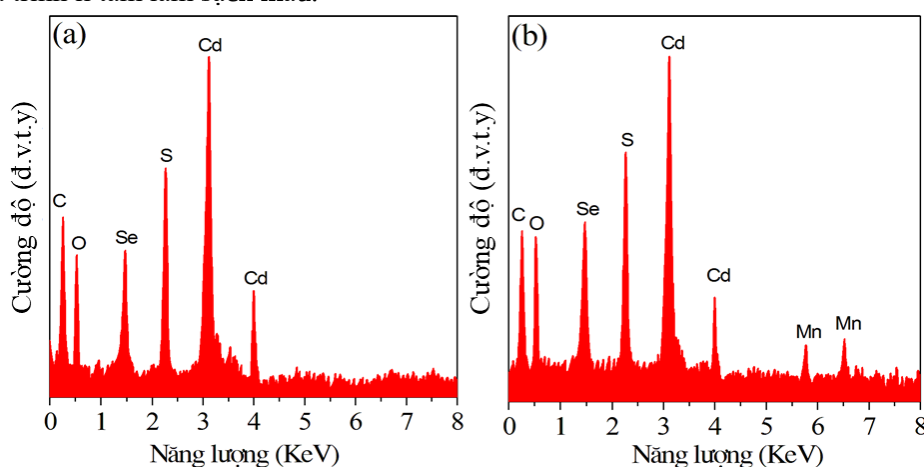
$$\eta_{ET} = 1 - \frac{I}{I_0} \quad (2)$$

Trong đó, I và I_0 là cường độ phát xạ tích phân của phát xạ vùng-vùng (λ_1) của các NC CdSSe tương ứng với sự có mặt và không có mặt của ion Mn^{2+} . Các giá trị của η_{ET} đã được tính toán và trình bày trong bảng 3. Kết quả thu được cho thấy hiệu suất truyền năng lượng từ nền tới các ion Mn^{2+} tăng từ 22,5 lên 60,6% khi nồng độ ion Mn^{2+} tăng từ 1-5%.

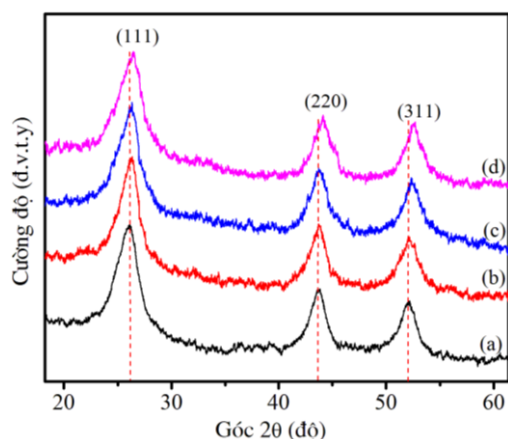
Bảng 3. Vị trí và cường độ các đỉnh phát xạ và hiệu suất truyền năng lượng từ nền tới tạp của các mẫu

Mẫu	λ_1	λ_2	I (λ_1)	I (λ_2)	η_{ET} (%)
CdS _{0,3} Se _{0,7}	439	655	915	484	-
CdS _{0,3} Se _{0,7} :Mn1%	436	585	709	1347	22,5
CdS _{0,3} Se _{0,7} :Mn3%	432	584	538	1749	41,2
CdS _{0,3} Se _{0,7} :Mn5%	426	587	360	2917	60,6

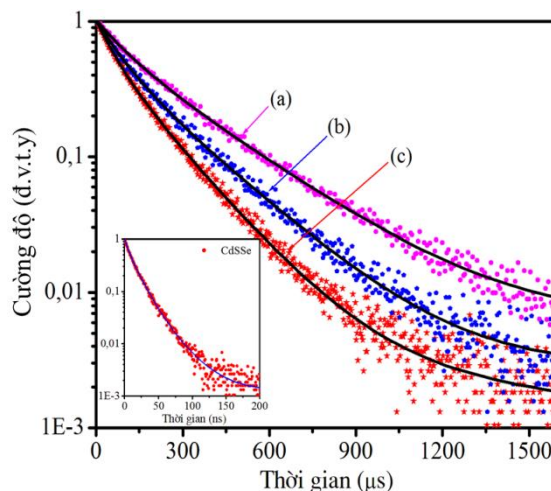
Để xác định sự tồn tại và tỉ lệ của các nguyên tố có trong các NC chế tạo được, chúng tôi đo phổ EDX của các NC CdSSe và CdSSe pha tạp Mn nồng độ 5%, kết quả được biểu diễn trên Hình 5. Với các NC CdSSe có thể quan sát thấy các đỉnh đặc trưng của các nguyên tố Cd, S và Se. Tỷ lệ % của các nguyên tố Cd, S và Se lần lượt là 47,3, 32,1 và 20,6%. Như vậy tỷ lệ thực tế S/Se chỉ là 1,56 nhỏ hơn tỷ lệ tính toán là 7/3, chứng tỏ hoạt tính hóa học của Se mạnh hơn S khá nhiều. Một số nghiên cứu về hoạt tính hóa học của các nguyên tố Se và S cũng cho kết quả tương tự [16]. Ngoài các nguyên tố cấu thành nên các NC CdSSe còn quan sát thấy sự có mặt của các nguyên tố C, O. Sự có mặt của các nguyên tố này là kết quả tồn tại của dung môi dùng để chế tạo và/hoặc dùng để ly tâm làm sạch mẫu cũng như các ligand được sử dụng trong quá trình chế tạo. Với các NC CdSSe pha tạp Mn nồng độ 5% xuất hiện thêm đỉnh đặc trưng của nguyên tố Mn. Tỷ lệ của các nguyên tố Cd, Se, S, Mn lần lượt là: 41,20; 21,06; 33,69 và 4,05%. Rõ ràng khi pha tạp Mn vào mạng nền CdSSe thì tỷ lệ % của Cd giảm đi, điều này cho thấy một số vị trí của ion Cd đã bị thay thế bởi các ion Mn. Giá trị thực tế của Mn đi vào được mạng nền được xác định bằng phổ EDX chỉ là 4,05%. Giá trị thực tế này nhỏ hơn các giá trị tính toán khi pha tạp là 5%. Điều này có thể được giải thích là do một số ion Mn đã không thay thế được vị trí của các ion Cd trong mạng nền, chúng tồn tại trong dung dịch hoặc trên bề mặt của các NC và bị loại bỏ khỏi các NC trong quá trình ly tâm làm sạch mẫu.

**Hình 5.** Phổ EDX của các NC: (a) CdSSe và (b) CdSSe:Mn nồng độ 5%

Hình 6 biểu diễn giản đồ XRD của các NC CdSSe không pha tạp và pha tạp Mn với các nồng độ khác nhau. Từ hình 6 cho thấy tất cả các mẫu đều có 3 đỉnh nhiễu xạ do tín hiệu phản xạ từ mặt phẳng mạng (111), (220) và (311) tương ứng với cấu trúc lập phương (ZB). Không quan sát thấy đỉnh nhiễu xạ liên quan đến Mn hoặc các pha thứ cấp khác, điều này khẳng định chỉ có sự hình thành của các NC CdSSe pha tạp Mn²⁺ thay cho sự tạo thành riêng rẽ của Mn hoặc các hợp chất chứa Mn khác. Kết quả quan sát trên hình 6 cho thấy khi nồng độ Mn tăng, các đỉnh nhiễu xạ đều dịch nhẹ về phía góc 2 θ lớn hơn, chứng tỏ hằng số mạng nhỏ hơn. Kết quả này chứng tỏ các ion Mn²⁺ đã thay thế vị trí của các ion Cd²⁺ trong mạng tinh thể do bán kính của ion Mn²⁺ (70 pm) nhỏ hơn bán kính của ion Cd²⁺ (95 pm).



Hình 6. Giản đồ XRD của các NC: (a) CdSe, (b) CdSe:Mn²⁺ 1%, (c) CdSe:Mn²⁺ 3%, (d) CdSe:Mn²⁺ 5%.



Hình 7. Phổ PL phân giải thời gian của các NC: (a) CdSe pha tạp Mn nồng độ 1%, (b) CdSe pha tạp Mn nồng độ 3%, (c) CdSe pha tạp Mn nồng độ 5%, kích 325 nm, thu tại đỉnh phát xạ của tạp (584-587 nm). Hình nhỏ bên trong là phổ PL phân giải thời gian của các NC CdSe không pha tạp, thu tại đỉnh 439 nm. Đường liền nét là kết quả làm khớp phổ thực nghiệm với phương trình 3.

Thời gian sống phát xạ của một vật liệu là một tham số quan trọng để quyết định các ứng dụng của vật liệu đó. Các vật liệu có thời gian sống phát xạ dài có nhiều tiềm năng ứng dụng trong các lĩnh vực như quang điện và đánh dấu sinh học. Để thấy rõ vai trò của việc pha tạp Mn, chúng tôi đo phổ huỳnh quang phân giải thời gian của các mẫu, kết quả được quan sát trên hình 7. Với các NC CdSe, phổ huỳnh quang phân giải thời gian được đo tại đỉnh phát xạ exciton (439 nm). Với các NC CdSe pha tạp Mn, phổ huỳnh quang phân giải thời gian được đo tại đỉnh phát xạ của tạp (584-587 nm). Thời gian sống phát xạ của exciton được quyết định bởi sự che phủ các hàm sóng của các trạng thái tại đỉnh vùng hóa trị và đáy vùng dẫn và có giá trị trong khoảng từ vài đến vài chục ns [18], trong khi đó thời gian sống phát xạ tạp vào khoảng vài trăm ns hoặc lớn hơn [19].

Nhìn chung, các đường cong suy giảm huỳnh quang không tuân theo một hàm mũ đơn mà sự tắt dần phát xạ tuân theo nhiều hàm mũ, mỗi phần theo một hàm mũ sẽ đặc trưng cho một quá trình phục hồi nhất định xảy ra trong NC sau khi nhận được xung kích thích. Có thể làm khớp đường cong suy giảm huỳnh quang theo biểu thức [20]:

$$I(t) = \sum_{i=1}^3 A_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad (3)$$

Trong đó, A_i và τ_i lần lượt là biên độ và thời gian tồn tại của thành phần thứ i . Các giá trị τ_i phụ thuộc nhiều vào cấu trúc, thành phần nguyên tố, kích thước và hình thái của các NC. Thời gian sống trung bình $\langle \tau \rangle$ được xác định từ các giá trị A_i và τ_i theo biểu thức [21]:

$$\langle \tau \rangle = \frac{\sum_{i=1}^3 A_i \tau_i^2}{\sum_{i=1}^3 A_i \tau_i} \quad (4)$$

Các hằng số thời gian sống và biên độ tương ứng được thể hiện trong Bảng 4. Kết quả thu được từ bảng 4 cho thấy thời gian sống của đỉnh phát xạ exciton của các NC CdSe là 14,2 ns trong khi thời gian sống của phát xạ tại đỉnh 584-587 nm lần lượt là 215, 156,2, và 113,7 μ s tương ứng với các NC pha tạp Mn với nồng độ 1, 3 và 5%. Khi tăng nồng độ Mn, khoảng cách giữa các ion Mn giảm xuống làm tăng cường tương tác giữa chúng dẫn đến giảm thời gian sống huỳnh quang. Một nguyên nhân nữa dẫn đến giảm thời gian sống huỳnh quang khi tăng nồng độ

Mn là do tăng cường tốc độ truyền năng lượng từ nền đến tạp. Hiện tượng này cũng đã được quan sát thấy và giải thích khi pha tạp các ion đất hiếm [17] hay Mn [22] vào các mạng nền bán dẫn. Có thể nhận thấy thời gian sống phát xạ của các NC CdSSe khi được pha tạp Mn tăng lên hàng nghìn lần so với các NC không được pha tạp. Kết quả thú vị này mở ra nhiều triển vọng ứng dụng của các NC CdSSe pha tạp Mn trong các lĩnh vực pin mặt trời và đánh dấu sinh học.

Bảng 4. Giá trị thực nghiệm của các hằng số thời gian thu được khi làm khớp đường cong PL phân giải thời gian với phương trình 3. Các tham số trong ngoặc là phần trăm biên độ của mỗi thành phần.

Mẫu	$\tau_1 (\mu s)$	$\tau_2 (\mu s)$	$\tau_3 (\mu s)$	$\tau (\mu s)$
CdS _{0.3} Se _{0.7}	0,0021 (21,5%)	0,0064 (35,7%)	0,0174 (42,8%)	0,0142
CdS _{0.3} Se _{0.7} :Mn1%	23,6 (31,2%)	98,6 (25,6%)	254,5 (43,2%)	215,0
CdS _{0.3} Se _{0.7} :Mn3%	19,7 (33,9%)	88,5 (24,1%)	186,3 (42,0%)	156,2
CdS _{0.3} Se _{0.7} :Mn5%	11,2 (35,4%)	69,8 (26,2%)	136,7 (38,4%)	113,7

4. Kết luận

Các NC bán dẫn CdSSe pha tạp Mn thay đổi cả tỷ lệ S/Se và nồng độ Mn đã được chế tạo thành công bằng phương pháp hóa ướt. Khi thay đổi tỷ lệ S/Se, các NC CdSSe có cấu trúc lập phương, phát xạ trong một khoảng rộng từ 408 – 610 nm. Sự pha tạp thành công Mn vào các NC CdSSe đã được chứng minh thông qua phổ EDX, quang huỳnh quang và thời gian sống huỳnh quang. Phổ huỳnh quang của các NC CdSSe pha tạp Mn xuất hiện hai đỉnh phát xạ của nền (tại bước sóng từ 426-436 nm) và tạp (tại 584-587 nm - tái hợp $^4T_1 - ^6A_1$). Khi tăng nồng độ Mn, cường độ đỉnh phát xạ của nền giảm dần trong khi cường độ của phát xạ tạp Mn tăng dần. Hiện tượng này đã được giải thích do sự truyền năng lượng từ nền sang tạp, hiệu suất của quá trình truyền năng lượng từ nền tới các ion Mn²⁺ tăng từ 22,5 lên 60,6% khi nồng độ ion Mn²⁺ tăng từ 1-5%. Thời gian sống phát xạ của các mẫu pha tạp Mn giảm khi tăng nồng độ Mn được giải thích do truyền năng lượng từ nền tới tạp và tăng cường tương tác giữa các ion Mn. Các NC CdSSe pha tạp Mn có thời gian sống lên tới hàng trăm μs giúp chúng có nhiều khả năng ứng dụng trong các lĩnh vực pin mặt trời và đánh dấu sinh học.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Bộ Giáo dục và Đào tạo trong đề tài mã số B2021-TNA-06.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] J. Dehnel, Y. Barak, I. Meir, A. K. Budniak, A. P. Nagvenkar, D. R. Gamelin, and E. Lifshitz, "Insight into the Spin Properties in Undoped and Mn-Doped CdSe/CdS-Seeded Nanorods by Optically Detected Magnetic Resonance," *ACS Nano*, vol. 14, pp. 13478–13490, 2020.
- [2] S. Kumar, N. Kumari, S. Kumar, S. Jain, and N. K. Verma, "Synthesis and characterization of Ni-doped CdSe nanoparticles: magnetic studies in 300–100 K temperature range," *Applied Nanoscience*, vol. 2, pp. 437–443, 2012.
- [3] K. Kaur, G. S. Lotey, and N. K. Verma, "Optical and magnetic properties of Fe-doped CdS dilute magnetic semiconducting nanorods," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 25, pp. 2605–2610, 2014.
- [4] L. Shufeng, W. Li, S. Xueqiong, P. Yong, G. Dongwen, and H. Xiaowei, "Optical properties of Co-doped ZnSe thin films synthesized by pulsed laser deposition," *Thin Solid Films*, vol. 692, 2019, Art. no. 137599.
- [5] A. A. Othman, M. A. Osman, Manar A. Ali, W. S. Mohamed, and E. M. M. Ibrahim, "Sonochemically synthesized Ni-doped ZnS nanoparticles: structural, optical, and photocatalytic properties," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 31, pp. 1752–1767, 2020.
- [6] J. M. Vila-Fungueirino, B. Rivas-Murias, and F. Rivadulla, "Strong interfacial magnetic coupling in epitaxial bilayers of LaCoO₃/LaMnO₃ prepared by chemical solution deposition," *Thin Solid Films*, vol. 553, pp. 81–84, 2014.

- [7] A. Alsaad, "Structural, electronic and magnetic properties of Fe, Co, Mn-doped GaN and ZnO diluted magnetic semiconductors," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 440, pp. 1–9, 2014.
- [8] N. A. Hamizi, F. Aplop, H. Y. Haw, A. N. Sabri, A. Y. Y. Wern, N. N. Shapril, and M. R. Johan, "Tunable optical properties of Mn-doped CdSe quantum dots synthesized via inverse micelle technique," *Optical Materials Express*, vol. 6, pp. 2915-2924, 2016.
- [9] N. T. Hien, P. M. Tan, H. T. Van, V. T. K. Lien, P. V. Do, P. N. Loan, N. T. Kien, N. T. Luyen, and N. X. Ca, "Photoluminescence properties of Cu-doped CdTeSe alloyed quantum dots versus laser excitation power and temperature," *Journal of Luminescence*, vol. 218, 2020, Art. no. 116838.
- [10] N. X. Ca, H. T. Van, P. V. Do, L. D. Thanh, P. M. Tan, N. X. Truong, V. T. K. Oanh, N. T. Binh, and N. T. Hien, "Influence of precursor ratio and dopant concentration on the structure and optical properties of Cu-doped ZnCdSe-alloyed quantum dots," *RSC Advances*, vol. 10, 2020, Art. no. 25618.
- [11] J. Embden and P. Mulvaney, "Nucleation and Growth of CdSe Nanocrystals in a Binary Ligand System," *Langmuir*, vol. 21, pp. 10226-10233, 2005.
- [12] J. S. Steckel, J. P. Zimmer, S. C. Sullivan, N. E. Stott, V. Bulovic, and M. G. Bawendi, "Blue Luminescence from (CdS)ZnS Core-Shell Nanocrystals," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 43, pp. 2154-2158, 2004.
- [13] W. W. Yu, L. Qu, W. Guo, and X. Peng, "Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals," *Chem. Mater.*, vol. 15, pp. 2854-2860, 2003.
- [14] S. Reghuram, A. Arivarasan, R. Kalpana, and R. Jayavel, "CdSe and CdSe/ZnS quantum dots for the detection of C-reactive protein," *Journal of Experimental Nanoscience*, vol. 10, pp. 787–802, 2015.
- [15] H. T. Van, N. D. Vinh, P. M. Tan, U. T. D. Thuy, N. X. Ca, and N. T. Hien, "Synthesis and optical properties of tunable dual emission copper doped CdTe_{1-x}Se_x alloy nanocrystals," *Optical Materials*, vol. 97, 2019, Art. no. 109392.
- [16] P. T. Tho, N. D. Vinh, H. T. Van, P. M. Tan, V. X. Hoa, N. T. Kien, N. T. Hien, N. T. K. Van, and N. X. Ca, "Effects of chemical affinity and injection speed of Se and Te precursors on the development kinetic and optical properties of ternary alloyed CdTe_{1-x}Se_x nanocrystals," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 139, pp. 109332, 2020.
- [17] P. M. Tan, N. X. Ca, N. T. Hien, H. T. Van, P. V. Do, L. D. Thanh, V. H. Yen, V. P. Tuyen, Y. Peng, and P. T. Tho, "New insights on the energy transfer mechanisms of Eu-doped CdS quantum dots," *Phys.Chem.Chem.Phys*, vol. 22, 2020, Art. no. 6266.
- [18] A. Bakhsh, I. Hussain, A. Maqsood, and S. Wu, "Size dependent photoluminescence properties of CdZnS nanostructures," *J. Lumin*, vol. 179, pp. 574–580, 2016.
- [19] R. Sethi, P. K. Sharma, A. C. Pandey, and L. Kumar, "Raman studies on Ag-ion doped CdZnS luminescent alloy quantum dots," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 495, pp. 63–68, 2010.
- [20] N. X. Ca, N. T. Hien, P. N. Loan, P. M. Tan, U. T. D. Thuy, T. L. Phan, and Q. B. Nguyen, "Optical and Ferromagnetic Properties of Ni-Doped CdTeSe Quantum Dots," *Journal of Electronic Materials*, vol. 48, pp. 2593–2599, 2019.
- [21] N. T. Hien, T. T. K. Chi, N. D. Vinh, H. T. Van, L. D. Thanh, P. V. Do, V. P. Tuyen, and N. X. Ca, "Synthesis, characterization and the photoinduced electron-transfer energetics of CdTe/CdSe type-II core/shell quantum dots," *Journal of Luminescence*, vol. 217, 2020, Art. no. 116822.
- [22] C. Pu, J. Ma, H. Qin, M. Yan, T. Fu, Y. Niu, X. Yang, Y. Huang, F. Zhao, and X. Peng, "Doped Semiconductor-Nanocrystal Emitters with Optimal Photoluminescence Decay Dynamics in Microsecond to Millisecond Range: Synthesis and Applications," *ACS Cent. Sci*, vol. 2, pp. 32–39, 2016.