

Tổng hợp, nghiên cứu tính chất quang của các nano bán dẫn lõi/vỏ ZnTe/ZnSe và lõi/vỏ/vỏ ZnTe/ZnSe/ZnS

Nguyễn Xuân Ca*

Viện Khoa học và Công nghệ, Trường Đại học Khoa học, Đại học Thái Nguyên.

*Email: canx@tnus.edu.vn

Nhận bài: 01/8/2023; Hoàn thiện: 22/9/2023; Chấp nhận đăng: 12/12/2023; Xuất bản: 25/12/2023.

DOI: <https://doi.org/10.54939/1859-1043.j.mst.92.2023.114-120>

TÓM TẮT

Các nano tinh thể (NC) bán dẫn có cấu trúc lõi/vỏ ZnTe/ZnSe và lõi/vỏ/vỏ ZnTe/ZnSe/ZnS được chế tạo thành công bằng phương pháp hóa ướt trong dung môi ODE. Cấu trúc tinh thể, đặc trưng phonon và các tính chất quang học của các NC được khảo sát thông qua giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD), phổ tán xạ Raman (RS), phổ huỳnh quang (PL), thời gian phân rã PL, và phổ hấp thụ (Abs). Sự phát triển của các lớp vỏ ZnSe trên lõi ZnTe và lớp vỏ ZnS trên các NC ZnTe/ZnSe được chứng minh thông qua giản đồ XRD và tán xạ RS. Kết quả quan sát từ giản đồ XRD cho thấy tất cả các NC chế tạo được đều kết tinh ở cấu trúc lập phương. Lớp vỏ ZnS đã tăng cường đáng kể hiệu suất lượng tử (QY) của các NC ZnTe/ZnSe. Ảnh hưởng của công suất kích thích lên các tính chất phát xạ của các NC ZnTe, ZnTe/ZnSe và ZnTe/ZnSe/ZnS đã được nghiên cứu và giải thích chi tiết.

Từ khóa: Nano tinh thể; ZnTe/ZnSe; Tính chất quang; Công suất kích thích.

1. MỞ ĐẦU

Trong hai thập kỷ gần đây, các nano tinh thể (NC) bán dẫn đã thu hút được nhiều sự quan tâm nghiên cứu của các nhà khoa học [1-3]. Chúng được sử dụng như một vật liệu chức năng cho các ứng dụng trong đánh dấu sinh học, laser, điốt phát sáng, quang điện, và pin mặt trời [4-6]. Phát xạ của chúng có nhiều ưu điểm so với phát xạ của các chất hữu cơ như bước sóng phát xạ có thể điều chỉnh được, hiệu suất phát xạ cao và bền màu. Các NC bán dẫn với sự giam giữ lượng tử khác nhau đã được nghiên cứu rộng rãi, chẳng hạn như các chấm lượng tử (giam giữ lượng tử ba chiều), dây hoặc thanh nano (giam giữ lượng tử hai chiều), và màng nano (giam giữ lượng tử một chiều). Các đặc tính quang của các NC có thể được điều khiển bởi kích thước, hình dạng, thành phần, và cấu trúc của chúng [2, 5]. Trong các cấu trúc khác nhau, các NC có cấu trúc lõi/vỏ và lõi/vỏ/vỏ đã cho thấy khả năng tăng cường hiệu suất lượng tử, cải thiện độ ổn định hóa học, và có nhiều khả năng ứng dụng hơn so với các NC lõi [7, 8].

Gần đây, nhiều nghiên cứu đã tập trung vào việc chế tạo các NC bán dẫn lõi/vỏ loại II như CdTe/CdSe, CdTe/CdS, ZnTe/ZnSe, CdS/ZnSe [7-10]. Các NC bán dẫn lõi/vỏ loại II được chế tạo từ hai vật liệu mà vùng dẫn và vùng hóa trị của chúng sắp xếp lệch nhau, kiểu bậc thang [8, 10]. Do có vùng năng lượng lệch nhau nên độ rộng vùng cấm hiệu dụng của các NC loại II nhỏ hơn độ rộng vùng cấm của vật liệu lõi hoặc vỏ cấu thành nên chúng. Ví dụ như, các NC lõi/vỏ loại II CdS/ZnSe hoặc ZnSe/CdS có thể phát ra bức xạ hồng ngoại trong khi các NC CdS và ZnSe chỉ phát ra bức xạ có bước sóng trong vùng tím-xanh. Hơn nữa, do cấu trúc vùng năng lượng lệch nhau kiểu bậc thang nhau nên điện tử và lỗ trống trong các NC lõi/vỏ loại II bị tách không gian nằm ở lõi và vỏ. Sự tách không gian của điện tử và lỗ trống giữa lõi và vỏ sẽ mở rộng khả năng hấp thụ của vật liệu và thuận lợi cho các ứng dụng chúng trong lĩnh vực quang điện và laser [8, 9]. Mặc dù có nhiều tiềm năng ứng dụng nhưng tính chất quang của các NC lõi/vỏ loại II vẫn chưa được hiểu rõ do khó khăn trong việc tạo ra các NC lõi/vỏ loại II có chất lượng cao [9].

Trong bài báo này, chúng tôi chế tạo và nghiên cứu cấu trúc, các tính chất quang của các NC lõi/vỏ loại II ZnTe/ZnSe và lõi/vỏ/vỏ ZnTe/ZnSe/ZnS. Mục đích bọc lớp vỏ ZnS bên ngoài để giam giữ cả electron và lỗ trống trong cấu trúc ZnTe/ZnSe nhằm tăng cường hiệu suất lượng tử

và độ bền quang của các NC ZnTe/ZnSe. Việc thay đổi công suất kích thích lên các NC ZnTe/ZnSe và ZnTe/ZnSe/ZnS nhằm nghiên cứu bản chất phát xạ gián tiếp của các NC loại II.

2. THỰC NGHIỆM

Chế tạo các nano tinh thể ZnTe

Khuấy trộn hỗn hợp gồm 162 mg ZnO, 3 ml axit oleic (OA) và 60 ml 1-octadecene (ODE) trong thời gian 2 giờ tại nhiệt độ 180 °C thu được dung dịch trong suốt chứa các ion Zn^{2+} . Khuấy trộn hỗn hợp gồm 256 mg Te, 2 ml tri-*n*-octylphosphine (TOP) và 15 ml ODE ở nhiệt độ 100 °C trong 30 phút thu được dung dịch trong suốt chứa các ion Te^{2-} . Bơm nhanh dung dịch chứa các ion Te^{2-} vào dung dịch chứa các ion Zn^{2+} tại nhiệt độ 300 °C, sau 10 phút phản ứng thu được dung dịch màu đen chứa các NC ZnTe. Các phản ứng xảy ra trong điều kiện khuấy trộn và sục khí Ar.

Chế tạo các nano tinh thể lõi/vỏ ZnTe/ZnSe và lõi/vỏ/vỏ ZnTe/ZnSe/ZnS

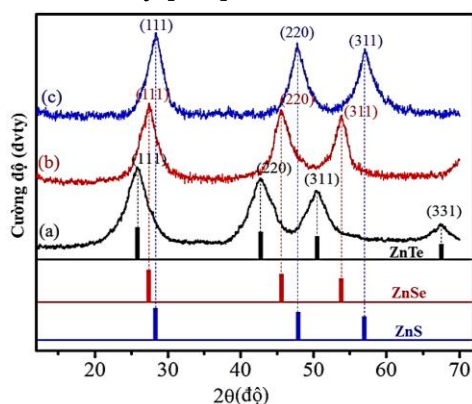
Dung dịch chứa các ion Se^{2-} và S^{2-} được chế tạo tương tự như các ion Te^{2-} . Trộn hai dung dịch chứa các ion Zn^{2+} và Se^{2-} tại nhiệt độ phòng rồi bơm chậm nhỏ giọt vào hỗn hợp phản ứng chứa các NC ZnTe tại nhiệt độ 270 °C. Sau khi quá trình bơm chậm kết thúc, phản ứng được giữ trong thời gian 10 phút, thu được dung dịch chứa các NC lõi/vỏ ZnTe/ZnSe. Tiếp theo bơm chậm nhỏ giọt hỗn hợp chứa các ion Zn^{2+} và S^{2-} vào dung dịch chứa các NC ZnTe/ZnSe tại nhiệt độ 250 °C. Sau khi quá trình bơm chậm kết thúc, phản ứng được giữ trong thời gian 10 phút, thu được dung dịch chứa các NC lõi/vỏ/vỏ ZnTe/ZnSe/ZnS.

Các phép đo nghiên cứu đặc trưng của mẫu

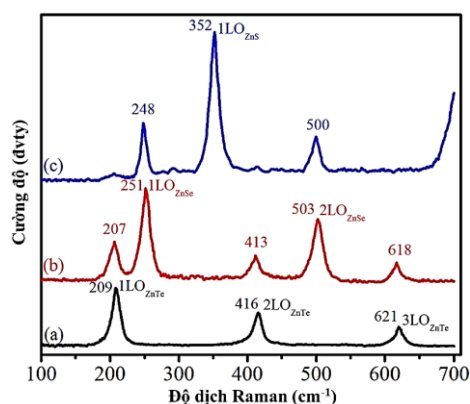
Cấu trúc tinh thể, phổ dao động, phổ hấp thụ và huỳnh quang của các mẫu được khảo sát thông qua các thiết bị nhiễu xạ tia X (SIEMENS D-5005), tán xạ Raman (LABRAM-HR800), hấp thụ UV-Vis (Jasco V770) và quang phổ huỳnh quang (MicroSpec-2300i).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 1 biểu diễn giản đồ XRD của các NC lõi ZnTe, lõi/vỏ ZnTe/ZnSe và lõi/vỏ/vỏ ZnTe/ZnSe/ZnS. Kết quả thu được từ giản đồ XRD cho thấy các mẫu đều có cấu trúc lập phương giả kèm với các mặt phẳng mạng (111), (220) và (311), không có dấu hiệu nào cho thấy có sự thay đổi pha tinh thể khi các lớp vỏ ZnSe và ZnS được phát triển trên các lõi. Cấu trúc lập phương giả kèm không thay đổi trong suốt quá trình phát triển của vỏ ZnSe và ZnS có thể là do hệ thống các chất hoạt động bề mặt được sử dụng trong phản ứng. Với các NC bán dẫn như như CdTe, CdSe, CdS, ZnTe, ZnSe, và ZnS được tổng hợp trong hệ phản ứng OA, TOP và ODE, chúng thường có cấu trúc lập phương giả kèm do các ligand OA và TOP có tác dụng ổn định ở pha cấu trúc này [7, 8].



Hình 1. Giản đồ XRD của các NC: (a) ZnTe, (b) ZnTe/ZnSe, và (c) ZnTe/ZnSe/ZnS.



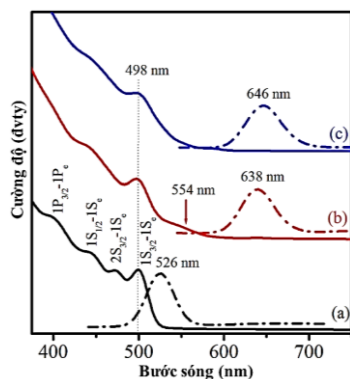
Hình 2. Phổ Raman của các NC: (a) ZnTe, (b) ZnTe/ZnSe, và (c) ZnTe/ZnSe/ZnS.

Có thể nhận thấy, các đỉnh nhiễu xạ của các mẫu đều bị mở rộng, kết quả này là do kích thước nano mét của các mẫu. Kích thước tinh thể của các NC ZnTe có thể được xác định theo công thức của Scherrer, $D = K\lambda/(\beta\cos\theta)$ [11], trong đó K là hằng số, giá trị của nó thường được lấy là 0,9, λ là bước sóng (1,5406 Å đối với bức xạ Cu-K α), β là độ rộng tại nửa cực đại của các đỉnh XRD, và θ là vị trí cực đại nhiễu xạ. Từ việc xác định độ rộng β của đỉnh nhiễu xạ (111), sử dụng phương trình Scherrer, đường kính trung bình của các NC ZnTe được ước tính khoảng 6,4 nm. Khi lớp vỏ ZnSe phát triển trên lõi ZnTe, các đỉnh XRD của các NC lõi/vỏ ZnTe/ZnSe dịch chuyển về phía các góc θ lớn hơn so với các đỉnh XRD của lõi ZnTe do hằng số mạng của ZnSe (0,567 Å) [12] nhỏ hơn hằng số mạng của ZnTe (0,61 Å) [13]. Khi lớp vỏ ZnS phát triển trên cấu trúc ZnTe/ZnSe, các đỉnh XRD của các NC lõi/vỏ/vỏ ZnTe/ZnSe/ZnS dịch chuyển mạnh hơn về phía các góc θ lớn hơn so với các đỉnh XRD của các NC lõi/vỏ ZnTe/ZnSe vì hằng số mạng ZnS (0,541 Å) [14] nhỏ hơn nhiều so với hằng số mạng của ZnSe.

Một phép đo rất hiệu quả trong việc chứng minh sự hình thành của các lớp vỏ trong cấu trúc NC lõi/vỏ là phổ tán xạ Raman (RS). Hình 2 biểu diễn phổ RS của các NC lõi ZnTe, lõi/vỏ ZnTe/ZnSe và lõi/vỏ/vỏ ZnTe/ZnSe/ZnS. Với lõi ZnTe quan sát thấy các đỉnh dao động tại các vị trí ~ 209 , 416 và ~ 621 cm^{-1} . Các đỉnh này được quy cho các đỉnh dao động của các phonon quang học dọc (1LO_{ZnTe} , 2LO_{ZnTe} , và 3LO_{ZnTe}) của các NC ZnTe [15]. Các đỉnh tương tự cũng đã được quan sát và báo cáo trước đó về cấu trúc ZnTe [16]. Đỉnh 1LO của các NC ZnTe dịch đỏ so với đỉnh 1LO của bán dẫn khối ZnTe (ở khoảng 215 cm^{-1}) được gán cho các hiệu ứng giam giữ phonon do kích thước nhỏ của các NC ZnTe. Đối với các NC lõi/vỏ ZnTe/ZnSe, ngoài các đỉnh dao động của ZnTe còn quan sát thấy 2 đỉnh dao động tại ~ 251 cm^{-1} và ~ 503 cm^{-1} . Hai đỉnh dao động này là các đỉnh dao động của các phonon quang học của ZnSe, được kí hiệu là 1LO_{ZnSe} và 2LO_{ZnSe} [17]. Bên cạnh đó, có thể nhận thấy đỉnh 1LO_{ZnTe} trong cấu trúc lõi/vỏ ZnTe/ZnSe dịch khoảng 2 cm^{-1} về phía số sóng nhỏ hơn so với đỉnh 1LO_{ZnTe} của lõi ZnTe, điều này chứng tỏ tồn tại 1 ứng suất nén của vỏ ZnSe lên lõi ZnTe. Sự xuất hiện của đỉnh phonon ở ~ 251 cm^{-1} và tồn tại ứng suất nén của vỏ lên lõi chứng tỏ rằng lớp vỏ ZnSe đã được hình thành trên lõi ZnTe. Phổ RS của các NC ZnTe/ZnSe/ZnS cho thấy, bên cạnh các đỉnh phonon của ZnTe và ZnSe còn có một đỉnh dao động ở ~ 352 cm^{-1} , đỉnh này được gán cho dao động phonon 1LO_{ZnS} của lớp vỏ ZnS [18]. Hoàn toàn tương tự, khi lớp vỏ ZnS phát triển, đỉnh dao động phonon 1LO_{ZnSe} của các NC lõi/vỏ/vỏ ZnTe/ZnSe/ZnS bị dịch chuyển khoảng 3 cm^{-1} về phía các số sóng nhỏ hơn so với đỉnh 1LO_{ZnSe} của các lõi/vỏ NC ZnTe/ZnSe, chứng tỏ lớp vỏ ZnS cũng tạo ra ứng suất nén lên lõi ZnTe/ZnSe. Các kết quả quan sát này xác nhận sự hình thành cấu trúc lõi/vỏ/vỏ ZnTe/ZnSe/ZnS. Bởi vì nếu lớp vỏ ZnSe hoặc ZnS không phát triển trên lõi ZnTe hoặc ZnTe/ZnSe mà tạo ra các NC ZnSe hoặc ZnS riêng rẽ thì các đỉnh phonon 1LO_{ZnTe} hoặc 1LO_{ZnSe} sẽ không bị dịch chuyển do không chịu ứng suất nén.

Hình 3 biểu diễn phổ hấp thụ (Abs) và huỳnh quang (PL) của các NC lõi ZnTe, lõi/vỏ ZnTe/ZnSe và lõi/vỏ/vỏ ZnTe/ZnSe/ZnS. Đối với phổ Abs của các NC lõi ZnTe, có thể nhận thấy các đỉnh hấp thụ đặc trưng của các trạng thái exciton. Bốn trạng thái exciton rõ nhất là $1\text{S}_{3/2}-1\text{S}_e$, $2\text{S}_{3/2}-1\text{S}_e$, $1\text{S}_{1/2}-1\text{S}_e$, và $1\text{P}_{3/2}-1\text{P}_e$. Đỉnh hấp thụ đầu tiên ở bước sóng khoảng 498 nm rất hẹp chứng tỏ các NC ZnTe chế tạo được có kích thước đồng đều. Đối với các NC ZnTe/ZnSe, chân phổ hấp thụ được nâng lên ở bước sóng khoảng 554 nm (mũi tên màu đỏ), đây là kiểu hấp thụ năng lượng gián tiếp và là dấu hiệu để nhận biết NC loại II [7, 8]. Nguyên nhân chân phổ hấp thụ được nâng lên trong các NC loại II là do sự sắp xếp lệch nhau (kiểu bậc thang) giữa vùng năng lượng của hai chất bán dẫn ZnTe và ZnSe. Kết quả tạo ra nhiều trạng thái cho điện tử trong lõi ZnTe và lỗ trống trong vỏ ZnSe. Do đó, các exciton gián tiếp được tạo ra trong cấu trúc ZnTe/ZnSe sẽ có nhiều giá trị năng lượng khác nhau trong không gian k làm nâng chân của phổ hấp thụ [8].

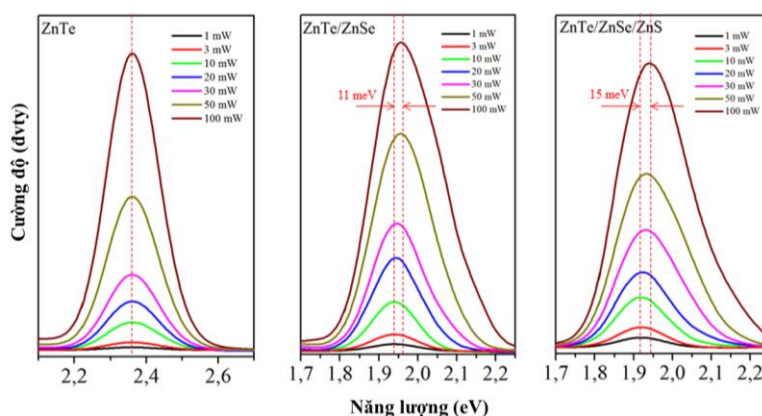
Phổ PL của các NC ZnTe có một đỉnh phát xạ ở ~ 526 nm với FWHM khoảng 30 nm, tương ứng với sự tái hợp của điện tử trong vùng dẫn và các lỗ trống trong vùng hóa trị. Hiệu suất lượng tử (QY) của các NC lõi ZnTe được xác định là 39,8%.



Hình 3. Phổ huỳnh quang (nét đứt) và hấp thụ (nét liền) của các NC: (a) ZnTe, (b) ZnTe/ZnSe, và (c) ZnTe/ZnSe/ZnS.

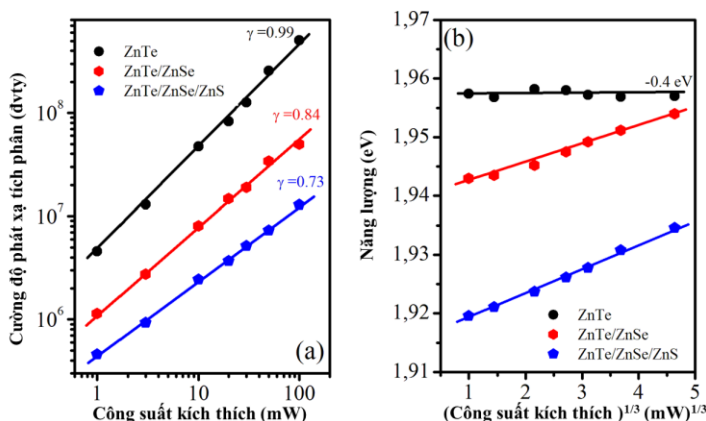
Với các NC ZnTe/ZnSe, đỉnh phát xạ do tái hợp exciton được quan sát thấy tại bước sóng 638 nm, đỉnh phát xạ này dịch đỏ lên đến 112 nm so với lõi ZnTe. Đỉnh phát xạ dịch đỏ mạnh so với lõi do tái hợp gián tiếp giữa điện tử ở lõi với lỗ trống ở vỏ và là đặc điểm chung của các NC lõi/vỏ loại II như CdTe/CdSe [8] hoặc CdS/ZnSe [7]. Đỉnh phát xạ tại 638 nm không thể là phát xạ của lớp vỏ ZnSe do bán dẫn khối ZnSe có độ rộng vùng cấm là 2,75 eV, nên các NC ZnSe sẽ phát xạ ở bước sóng nhỏ hơn 500 nm [19, 20]. Vì vậy, kết quả quan sát trên hình 3 chứng tỏ các NC lõi/vỏ ZnTe/ZnSe đã được chế tạo thành công. QY của các NC ZnTe/ZnSe được xác định là 18,4%. Sự phát triển của lớp vỏ ZnSe làm giảm đáng kể QY của các NC ZnTe/ZnSe, điều này là do giảm che phủ hàm sóng giữa điện tử và lỗ trống trong các NC loại II. QY thấp là một hạn chế cơ bản của NC loại II bởi sự tái hợp bức xạ chậm hơn của các exciton gián tiếp sẽ tạo điều kiện thuận lợi cho sự thống trị của các kênh tái hợp không bức xạ [21, 22].

Để tăng cường QY của các NC loại II, một giải pháp được sử dụng là bọc chúng bởi các chất bán dẫn có độ rộng vùng cấm lớn để giảm thiểu đáng kể các trạng thái bề mặt, giảm các kênh tái hợp không bức xạ. Khi lớp vỏ ZnS phát triển trên các NC ZnTe/ZnSe, đỉnh PL của các NC lõi/vỏ/vỏ ZnTe/ZnSe/ZnS dịch đỏ 8 nm so với đỉnh PL của các NC lõi/vỏ ZnTe/ZnSe do hiệu ứng chui ngầm lượng tử. Do bán dẫn khối ZnS có độ rộng vùng cấm 3,6 eV nên các NC ZnS thường chỉ phát xạ với bước sóng nhỏ hơn 400 nm [20], vì vậy, đỉnh phát xạ tại 646 nm chỉ có thể là phát xạ của các NC lõi/vỏ/vỏ ZnTe/ZnSe/ZnS. QY của các NC lõi/vỏ/vỏ ZnTe/ZnSe/ZnS được xác định là 34,3% tăng cường đáng kể so với QY của các NC ZnTe/ZnSe. Ngoài tác dụng tăng cường QY, một số nghiên cứu khác cũng đã cho thấy lớp vỏ ZnS còn có tác dụng cải thiện độ bền quang và giảm sự oxy hóa cho các NC lõi [23, 24].

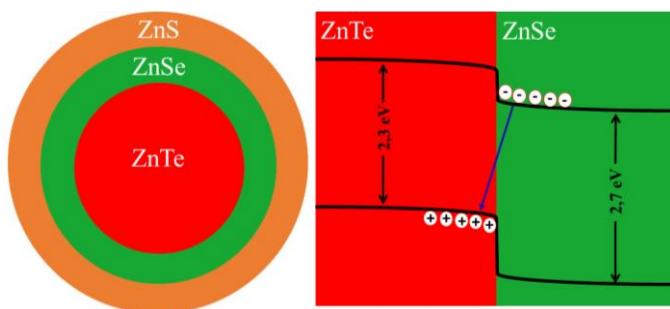


Hình 4. Phổ huỳnh quang của các NC ZnTe, ZnTe/ZnSe, và ZnTe/ZnSe/ZnS khi thay đổi công suất chiếu sáng từ 1-100 mW.

Để nghiên cứu sâu hơn bản chất phát xạ của các NC chế tạo được, phổ PL của các mẫu được đo dưới ánh sáng kích thích có bước sóng 325 nm và công suất thay đổi từ 1-100 mW, kết quả được quan sát trên hình 4. Cường độ phát xạ phụ thuộc vào công suất chiếu sáng theo biểu thức $I = nP^\gamma$, trong đó, n là hằng số phụ thuộc vào bản chất phát xạ của mẫu, γ phụ thuộc vào các cơ chế bức xạ khác nhau [25]. Với các NC ZnTe, cường độ phát xạ tỷ lệ với công suất kích thích (với hệ số góc $\gamma = 0,99 \sim 1$, hình 5a) chứng tỏ phát xạ của các NC ZnTe do tái hợp exciton. Đối với các NC ZnTe/ZnSe và ZnTe/ZnSe/ZnS, cường độ phát xạ tích phân tăng tuyến tính với công suất kích thích với hệ số góc $\gamma = 0.84$ và 0.73 , chứng tỏ tái hợp phát xạ không chỉ là tái hợp exciton mà có thể đã có sự đóng góp của tái hợp biexciton do sự tách hạt tải trong các NC loại II. Hệ số γ nhỏ hơn 1 phản ánh bản chất của tái hợp exciton là gián tiếp nên một phần năng lượng tái hợp truyền cho dao động mạng tinh thể (phonon).



Hình 5. Sự phụ thuộc của: (a) cường độ phát xạ tích phân và (b) năng lượng phát xạ vào công suất kích thích của các mẫu.



Hình 6. Sơ đồ cấu trúc NC lõi/vỏ/vỏ ZnTe/ZnSe/ZnS và cấu trúc vùng năng lượng của các NC ZnTe/ZnSe khi xảy ra hiệu ứng BB.

Kết quả quan sát trên hình 5 cho thấy, khi tăng công suất kích thích phổ PL của các NC ZnTe gần như không thay đổi trong khi đó phổ PL của các NC ZnTe/ZnSe và ZnTe/ZnSe/ZnS bị mở rộng và dịch về năng lượng lớn hơn (dịch xanh) khoảng 11 meV, hình 5b. Đỉnh PL của các NC loại II bị dịch về phía năng lượng cao khi tăng công suất chiếu sáng được giải thích bởi hiệu ứng uốn cong vùng cấm (BB) [26]. Hiệu ứng BB sinh ra là do vùng năng lượng của các NC loại II bị uốn cong khi tăng công suất chiếu sáng. Khi công suất chiếu sáng cao, điện tử và lỗ trống sẽ tập trung nhiều tại lớp tiếp giáp giữa lõi và vỏ tạo ra điện trường nội tại. Dưới tác dụng của điện trường này vùng dẫn và vùng hóa trị của lõi, vỏ bị bẻ cong làm tăng độ rộng vùng cấm kết quả làm phổ huỳnh quang dịch xanh, quan sát trên hình 6. Các nghiên cứu lý thuyết đã chứng minh rằng, nếu sự dịch xanh của đỉnh PL trong các NC loại II gây bởi hiệu ứng BB thì năng lượng của đỉnh phát xạ sẽ tỷ lệ với căn bậc 3 của công suất kích thích ($E \sim P^{1/3}$) [27]. Hình 5b cho thấy, kết quả đo

được từ thực nghiệm phù hợp với các tính toán lý thuyết. Hiệu ứng BB của các NC ZnTe/ZnSe/ZnS mạnh hơn (dịch xanh lên tới 15 meV) so với các NC ZnTe/ZnSe vì lớp vỏ ZnS có khả năng thụ động hóa tốt các khuyết tật trên bề mặt của các NC ZnTe/ZnSe, phù hợp với việc tăng cường QY của các NC ZnTe/ZnSe/ZnS.

4. KẾT LUẬN

Các NC lõi ZnTe, lõi/vỏ ZnTe/ZnSe và lõi/vỏ/vỏ ZnTe/ZnSe/ZnS được tổng hợp thành công trong dung môi ODE, sử dụng phương pháp hóa ướt. Sự hình thành cấu trúc lõi/vỏ và lõi/vỏ/vỏ đã được chứng minh thông qua giản đồ XRD và phổ tán xạ RS. Kết quả phân tích từ giản đồ XRD cho thấy, tất cả các mẫu đều có cấu trúc lập phương và kích thước của các NC ZnTe khoảng 6,4 nm. Tái hợp exciton gián tiếp giữa lõi và vỏ đã được quan sát thông qua phổ Abs và PL. Lớp vỏ ZnS đã tăng cường đáng kể hiệu suất lượng tử của các NC ZnTe/ZnSe (từ 18,4 lên 34,3%). Khi công suất kích thích tăng từ 1-100 mW, phổ PL của các NC ZnTe/ZnSe và ZnTe/ZnSe/ZnS bị mở rộng và dịch về phía năng lượng cao lần lượt là 11 và 15 meV. Hiện tượng này được giải thích bởi hiệu ứng BB. Bản chất tái hợp exciton gián tiếp của các NC ZnTe/ZnSe và ZnTe/ZnSe/ZnS cũng được thể hiện thông qua sự phụ thuộc của cường độ phát xạ tích phân vào công suất kích thích với hệ số $\gamma = 0,84$ và $0,73$.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Bộ Giáo dục và Đào tạo trong đề tài mã số B2022-TNA-36.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. A. Sadao, “*Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors*”, New Jersey, Wiley, (2009).
- [2]. V. V. Prokopiv, B. S. Dzundza, S. V. Sharyn, L. V. Turovska, O. M. Matkivskyi, “*Electrical properties of cadmium telluride thin films doped with calcium and lithium*”, Phys. Chem. Solid State, **Vol. 21**, pp. 232–237, (2020).
- [3]. N. X. Ca, N. T. Hien. et al, “*Optical and Ferromagnetic Properties of Ni-Doped CdTeSe Quantum Dots*”, J. Electron. Mater., **Vol. 48**, pp. 2593–2599, (2019).
- [4]. H. T. Van, N. D. Vinh, P. M. Tan, U. T. D. Thuy, N. X. Ca, N. T. Hien, “*Synthesis and optical properties of tunable dual emission copper doped CdTe_{1-x}Se_x alloy nanocrystals*”, Optical Materials, **Vol. 97**, pp.109392, (2019).
- [5]. M. M. Tan, Y. Yu, H. S. Lee, “*Energy separation and carrier-phonon scattering in CdZnTe/ZnTe quantum dots on Si substrate*”, Journal of Alloys and Compounds, **Vol. 658**, pp. 71-75, (2016).
- [6]. M. Masab, H. Muhammad, F. Shah, M. Yasir, M. Hanif, “*Facile synthesis of CdZnS QDs: Effects of different capping agents on the photoluminescence properties*”, Materials Science in Semiconductor Processing, **Vol. 81**, pp. 113-117, (2018).
- [7]. V. T. K. Lien, P. M. Tan, N. T. Hien, V. X. Hoa, T. T. K. Chi, N. X. Truong, V. T. K. Oanh, N. T. M. Thuy, N. X. Ca, “*Tunable photoluminescent Cu-doped CdS/ZnSe type-II core/shell quantum dots*”, Journal of Luminescence, **Vol. 215**, pp. 116627, (2019).
- [8]. N. T. Hien, T. T. K. Chi, N. D. Vinh, H. T. Van, L. D. Thanh, P. V. Do, V. P. Tuyen, 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**, pp. 116822, (2020).
- [9]. N. X. Ca, N. T. Hien, N. T. Luyen, V. T. K. Lien, L. D. Thanh, P. V. Do, N. Q. Bau, T. T. Pham, “*Photoluminescence properties of CdTe/CdTeSe/CdSe core/alloyed/shell type-II quantum dots*”, Journal of Alloys and Compounds, **Vol. 787**, pp. 823-830, (2019).
- [10]. M. F. Ehsan et al, “*ZnTe/ZnSe heterostructures: In-situ synthesis, characterization and photocatalytic activity for Congo Red degradation*”, SN Appl. Sci, **Vol. 1**, pp. 197, (2019).
- [11]. T. A. Saleh, “*Chapter 7 - Structural characterization of hybrid materials, Polymer Hybrid Materials and Nanocomposites*”, William Andrew Publishing, pp. 213-240, (2021).
- [12]. U. Hotje, C. Rose, M. Binnewies, “*Lattice constants and molar volume in the system ZnS, ZnSe, CdS, CdSe*”, Solid State Sciences, **Vol. 5**, pp. 1259-1262, (2003).

- [13].R. Zarei *et al.*, “An investigation on structural and optical properties of nanocolumnar ZnTe thin films grown by glancing angle technique”, *Mater. Res. Express*, Vol. **7**, pp. 026419, (2020).
- [14].S. Adachi, “Cubic Zinc Sulphide (β -ZnS). In: *Optical Constants of Crystalline and Amorphous Semiconductors*”, Springer, Boston, MA. (1999), <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-5247-534>.
- [15].W. Szuskiewicz *et al.*, “Raman spectroscopy of MBE-grown ZnTe and $Zn_{1-x}Mn_xTe$ nanowires”, *Journal of Physics: Conference Series*, Vol. **92**, pp. 012040, (2007).
- [16].F. A. Akgul *et al.*, “Improved diode properties in zinc telluride thin film-silicon nanowire heterojunctions”, *Philosophical Magazine*, Vol. **95**, pp. 1164-1183, (2015).
- [17].Guan *et al.*, “Exciton-longitudinal optical phonon coupling in a ZnSe– $Zn_{0.75}Cd_{0.25}Se$ double-superlattice at 1.4K”, *Solid State Communications*, Vol. **111**, pp. 241-245, (1999).
- [18].U. P. Gawai, U. P. Deshpande, B. N. Dole, “A study on the synthesis, longitudinal optical phonon-lasmon coupling and electronic structure of Al doped ZnS nanorods”, *RSC Adv*, Vol. **7**, pp. 12382-12390, (2017).
- [19].M. Slyotov, T. Mazur, V. Prokopiv, O. Slyotov, M. Mazur, “Sources of optical radiation based on ZnTe/ZnSe/ZnS heterostructures”, *Materials Today: Proceedings*, Vol. **62**, pp. 5763–5766, (2022).
- [20].J. Z. Niu *et al.*, “Controlled synthesis of high quality type-II/type-I CdS/ZnSe/ZnS core/shell1/shell2 nanocrystals”, *Dalton Trans*, Vol. **39**, pp. 3308-3314, (2010).
- [21].R. Zeng *et al.*, “Aqueous synthesis of type-II CdTe/CdSe core-shell quantum dots for fluorescent probe labeling tumor cells”, *Nanotechnology*, 20, 095102, (2009).
- [22].K. Boldt *et al.*, “Electronic Structure Engineering in ZnSe/CdS Type-II Nanoparticles by Interface Alloying”, *J. Phys. Chem. C*, Vol. **118**, pp. 13276, (2014).
- [23].L. W. Zhang *et al.*, “Oxidative dissolution of polymer-coated CdSe/ZnS quantum dots under UV irradiation: Mechanisms and kinetics”, *Environmental Pollution*, Vol. **164**, pp. 259-266, (2012).
- [24].D. F. Fanga, Z. M. Zhang, Z. P. Wang, Z. J. Ding, “Study of Photoluminescence of CdS/ZnS Core/Shell Quantum Dots”, *Physics Procedia*, Vol. **32**, pp. 920 – 925, (2012).
- [25].I. P. Seetoh, C. B. Soh, E. A. Fitzgerald, S. Chua, “Auger recombination as the dominant recombination process in indium nitride at low temperatures during steady-state photoluminescence”, *J. Appl. Phys. Lett*, Vol. **102**, pp. 101112, (2013).
- [26].C. H. Wang *et al.*, “Photoluminescence properties of CdTe/CdSeCdTe/CdSe core-shell type-II quantum dots”, *J. Appl. Phys*, Vol. **99**, pp. 123521, (2006).
- [27].Y. Sun, C. Qian *et al.*, “Recombination processes in $CuInS_2/ZnS$ nanocrystals during steady-state photoluminescence”, *Appl. Phys. Lett*, Vol. **08**, pp. 041106, (2016).

ABSTRACT

Synthesis and study of optical properties of ZnTe/ZnSe core/shell and ZnTe/ZnSe/ZnS core/shell/shell semiconductor nanocrystals

ZnTe/ZnSe core/shell and ZnTe/ZnSe/ZnS core/shell/shell semiconductor nanocrystals (NCs) have been successfully fabricated by wet chemicals in an ODE solvent. The crystal structure, phonon characteristics and optical properties of the NCs were investigated using X-ray diffraction (XRD), Raman scattering (RS), photoluminescence (PL) spectroscopy, PL decay time, and absorption spectrum (Abs). The growth of ZnSe shell on ZnTe core and ZnS shell on ZnTe/ZnSe core/shell is demonstrated through XRD and RS. Observation results from XRD diagram show that all fabricated NCs are crystallized in cubic structure. The ZnS shell significantly enhanced the quantum yield (QY) of the ZnTe/ZnSe NCs. The effect of excitation power on the emission properties of ZnTe, ZnTe/ZnSe and ZnTe/ZnSe/ZnS NCs has been studied and explained in detail.

Keywords: Nanocrystals; ZnTe/ZnSe; Optical properties; Excitation power.