

TINH THỂ NANO CuInS_2 CHẾ TẠO TRONG DUNG MÔI DIESEL

Nguyễn Thị Minh Thủy^{1,2*}, Trần Thị Kim Chi¹, Nguyễn Quang Liêm¹

¹Viện Khoa học Vật liệu, Viện KH&CN Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

²Trường DHSP Thái Nguyên, Lương Ngọc Quyến, Thái Nguyên

Đền Tòa soạn 12-2-2011

Abstract

This paper presents the results on the synthesis and characterization of CuInS_2 nanocrystals synthesized in diesel. With increasing reaction-growth temperature and growth time the synthesized nanocrystals become bigger. For the reaction-growth temperature of 210-230°C and the growth time from 5 to 60 min, the obtained CuInS_2 nanocrystals emit at 628 to 712 nm, correspondingly. The absorption and photoluminescence studies of the synthesized CuInS_2 nanoparticle show clearly the quantum confinement.

1. GIỚI THIỆU

Vật liệu phát quang hiệu suất cao trên cơ sở chấm lượng tử bán dẫn hợp chất II-VI có cấu trúc lõi/vỏ như CdSe/CdS(ZnS) và CdTe/CdS(ZnS) được nghiên cứu mạnh mẽ trong khoảng hai thập kỷ qua do triển vọng ứng dụng trong các lĩnh vực quang-điện tử [1-3], đánh dấu huỳnh quang y-sinh [4-6]. Các kết quả nghiên cứu đã góp phần làm sáng tỏ các quá trình quang-điện tử trong các hệ chấm lượng tử bán dẫn nêu trên, tạo cơ sở cho việc triển khai ứng dụng.

Vật liệu bán dẫn hợp chất 3 nguyên tố CuInS_2 có cấu trúc mạng tinh thể lập phương zinc-blende giống như ZnSe , với sự thay thế lần lượt Cu và In vào vị trí của Zn. Tinh thể CuInSe_2 (CuInS_2) có vùng cấm thẳng, độ rộng năng lượng vùng cấm ~1,1 (1,5) eV, được quan tâm nghiên cứu chế tạo dạng màng mỏng để ứng dụng làm pin mặt trời (do CuIn(S,Se)_2 có khả năng bền vững đối với các tia vũ trụ, nên được ứng dụng đặc biệt trong các hệ thống thiết bị đặt trong vũ trụ. Một số kết quả nghiên cứu rất gần đây trên hệ vật liệu CuInS_2 cấu trúc nano cho thấy ngoài ứng dụng đã rõ ràng là làm vật liệu biến đổi quang-điện trong pin mặt trời, nó còn có triển vọng làm vật liệu phát quang trong vùng phổ vàng cam-đỏ với hiệu suất huỳnh quang cao. Năm 1999, Malik đã báo cáo những kết quả đầu tiên về việc nghiên cứu huỳnh quang của tinh thể nano CuInSe_2 [7] chế tạo trong dung môi trioctylphosphine oxide (TOPO). Sau đó, nhóm Castro đã báo cáo kết quả chế tạo CuInS_2 , CuInSe_2 bằng cách phân hủy từ đơn nguồn tiền chất cơ kim [8]. Nakamura đã thành công trong việc pha tạp Zn vào CuInS_2 . Gần đây, nhóm

Peter Reiss đã báo cáo những kết quả trong việc chế tạo tinh thể nano $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ trong dung môi octadecane phát huỳnh quang hiệu suất cao đến 60%, được sử dụng để thử nghiệm đánh dấu huỳnh quang trong chuột sống [9].

Trong bài báo này chúng tôi trình bày các kết quả nghiên cứu chế tạo tinh thể nano CuInS_2 (CIS) trong dung môi diesel, nghiên cứu cấu trúc tinh thể và tính chất hấp thụ, huỳnh quang của chúng. Việc sử dụng diesel làm dung môi phản ứng thay thế octadecane, một dung môi hữu cơ có nhiệt độ sôi cao được dùng phổ biến trong tổng hợp các chấm lượng tử, cho phép chế tạo các tinh thể nano CIS chất lượng cao do nhiệt độ tổng hợp vật liệu gần với nhiệt độ sôi của diesel. Hơn nữa, diesel thương phẩm rất rẻ, cho phép hạ giá thành chế tạo tinh thể nano CIS với khối lượng lớn. Các ưu thế về chế tạo lượng lớn, giá rẻ các tinh thể nano CIS đạt chất lượng tốt cho phép triển khai ứng dụng thực tế vật liệu này, ví dụ trong lĩnh vực phát quang và trong pin mặt trời.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Các hóa chất được sử dụng để chế tạo tinh thể nano CIS: Copper(I)iodide (CuI , 98%, Merck), Indium(III)acetate (In(Ac)_3 , 99,99%, Sigma-Aldrich); dodecanethiol (97%, Merck); diesel thương phẩm.

2.2. Quy trình chế tạo CIS

Tinh thể nano CIS được chế tạo bằng phương

pháp phản ứng hóa học trong dung môi có nhiệt độ sôi cao. Đây thực chất là phương pháp nâng dần nhiệt độ (heating up), phương pháp cho chất lượng tốt, độ đồng nhất cao. Trong bài báo này, chúng tôi lựa chọn dung môi diesel để thay thế octadecane.

Quy trình chế tạo được tóm tắt như sau: 0,0876 g bột Indium(III)acetat (0,3 mmol) và 0,0573 g bột đồng(I) iod (0,3 mmol) được thêm vào hỗn hợp 3 ml dodecanethiol và 24 ml dung dịch diesel trong bình cầu. Hỗn hợp trên được nâng nhanh nhiệt độ tới khoảng 210-230°C với tốc độ ~150-200°C/phút. Theo thời gian phản ứng, hỗn hợp dung dịch chuyển màu từ màu vàng sang màu cam, màu đỏ, đỏ đậm và cuối cùng là nâu đen. Trong quá trình thực hiện phản ứng, các mẫu được lấy ra với những thời gian phản ứng khác nhau, để nguội tự nhiên về nhiệt độ phòng.

Các hạt tinh thể nano đã chế tạo được có dạng dung dịch keo (colloidal). Khi cần có thể làm sạch (dung dịch keo được thêm etanol bằng cách nhỏ giọt từ từ cho đến khi thấy có kết tủa đục thì dừng bổ sung ethanol, sau đó li tâm và loại bỏ chất lỏng) để lấy các hạt tinh thể nano dạng bột do nhiều xạ tia X hoặc phân tán lại trong toluen.

2.3. Phương pháp nghiên cứu tinh chất

Để đánh giá ảnh hưởng của các thông số công nghệ đến chất lượng các hạt tinh thể chế tạo được, chúng tôi đã thực hiện một số khảo sát đặc trưng. Cấu trúc của các hạt CIS được kiểm tra bằng phương pháp ghi giản đồ nhiễu xạ tia X trên máy Siemens D5000 của hãng Siemens-Cộng hòa Liên bang Đức.

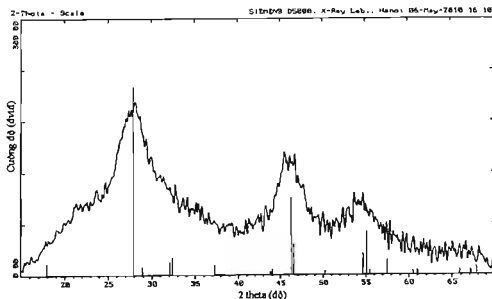
Nghiên cứu huỳnh quang và hấp thụ được thực hiện trên hệ đo huỳnh quang phân giải cao thuộc Phòng thí nghiệm Trọng điểm về Vật liệu và Linh kiện điện tử, Viện Khoa học Vật liệu; kích thích bằng LED từ ngoại (bước sóng 370 nm); hệ đo có độ phân giải tốt hơn 0,02 nm nhờ máy đơn sắc iHR550

(tán sắc bằng cách từ 1800 GR/mm); đầu thu CCD Synapse làm lạnh đến -70°C. Phổ hấp thụ của mẫu CIS được ghi với nguồn kích thích bằng đèn halogen công suất 100 W.

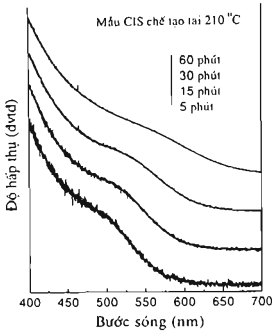
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Kích thước và tính chất quang của các tinh thể nano CIS có thể được điều chỉnh bằng các thông số công nghệ như thời gian phản ứng và nhiệt độ phản ứng. Khoảng nhiệt độ phù hợp để chế tạo các nano tinh thể CIS được xác định trong khoảng 210-230°C và cường độ phát huỳnh quang tốt hơn nếu tốc độ gia nhiệt nhanh. Ở một nhiệt độ phản ứng xác định, thời gian phát triển tinh thể càng dài cho phép hạt tinh thể càng lớn hơn và định huỳnh quang dịch chuyển về phía sóng dài. Với nhiệt độ phản ứng 210°C, thời gian phát triển tinh thể 5-60 phút phổ huỳnh quang tương ứng 628-712 nm

Vật liệu khối CIS có cấu trúc mạng tinh thể lập phương zinc-blende giống như ZnSe, với sự thay thế lần lượt Cu và In vào vị trí của Zn. Để xác định cấu trúc pha của tinh thể nano CIS, phương pháp nhiễu xạ tia X đã được sử dụng. Hình 1 là giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu CIS được chế tạo ở nhiệt độ 230°C. Giản đồ nhiễu xạ tia X cho thấy CIS đã được hình thành với cấu trúc lập phương. Các đỉnh nhiễu xạ tại các mặt (112), (204), (116), (312) tương ứng với các góc nhiễu xạ $2\theta = 27,8; 46,3; 54,6; 55,0$. Độ bán rộng của các vạch nhiễu xạ là khá lớn, điều này chứng tỏ các hạt CIS chế tạo được có kích thước nhỏ. Kích thước hạt tinh thể có thể đánh giá thông qua độ rộng vạch phổ nhiễu xạ tia X nhờ áp dụng công thức Scherrer. Kết quả tính toán cho thấy, kích thước trung bình của các nano tinh thể CIS khoảng 3,2 nm. Ảnh TEM của mẫu sẽ được chúng tôi tiến hành đo đạc trong thời gian sắp tới để có những thông tin rõ ràng hơn về kích thước hạt.

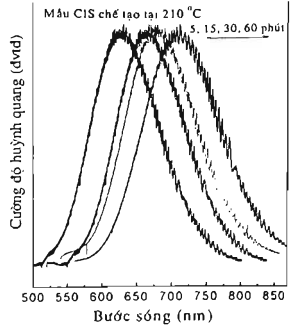


Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ tia X của tinh thể nano CIS



Hình 2: Phổ hấp thụ của tinh thể nano CIS chế tạo ở nhiệt độ 210°C theo thời gian khác nhau 5, 15, 30 và 60 phút

Phổ hấp thụ của tinh thể nano CIS chế tạo ở nhiệt độ 210°C được trình bày trên hình 2. Đỉnh hấp thụ của tinh thể nano CIS tại 490, 508, 528 và 556 nm tương ứng với thời gian lấy mẫu 5, 15, 30 và 60 phút. Khi thời gian phản ứng ngắn (5, 15, 30 phút) phổ hấp thụ có đỉnh exciton khá rõ ràng. Khi thời gian phản ứng tăng lên, tương ứng với kích thước hạt lớn hơn, đỉnh hấp thụ exciton bị mờ rộng, dịch về phía sóng dài và trở nên không rõ ràng. Sự mờ rộng đỉnh hấp thụ exciton chủ yếu do quá trình Ostwald ripening (quá trình bồi lớn Ostwald), trong đó những hạt mầm nhỏ bị tan ra trong dung môi, trở thành nguồn cung cấp nguyên liệu để phát triển các hạt lớn hơn, kết quả là phân bố kích thước bị mờ rộng, đặc biệt là về phía các hạt kích thước lớn. Hình 3 là phổ huỳnh quang của tinh thể nano CIS chế tạo ở 210°C với các thời gian phát triển tinh thể khác nhau. Khi kéo dài thời gian phát triển tinh thể, đỉnh huỳnh quang dịch về phía sóng dài tương ứng với kích thước hạt tinh thể nano CIS tăng. Đỉnh huỳnh quang dịch chuyển từ ~628, 666, 682 nm đến 712 nm khi thời gian phản ứng tăng từ 5, 15, 30 phút đến 60 phút. Độ bán rộng của phổ huỳnh quang khá lớn, khoảng 100 nm. Sự dịch của phổ huỳnh quang so với phổ hấp thụ (Stokes shift) lớn khoảng 140 nm, nên có thể đoán nhận, dài phát xạ quan sát được trên tinh thể nano CIS có khả năng xuất phát từ tái hợp điện tử và lỗ trống ở trạng thái bẫy. Cho tới nay, các kết quả công bố về huỳnh quang của CIS đều có bản chất tái hợp điện tử – lỗ trống ở các trạng thái sai hỏng mạng, chủ yếu là dạng donor-acceptor [8–10]. Dải phổ huỳnh quang trên có độ bán rộng phổ lớn, thường là do sự chồng chập một số thành phần phổ



Hình 3: Phổ huỳnh quang của tinh thể nano CuInS_2 chế tạo ở nhiệt độ 210°C trong thời gian 10, 15, 20, 30 và 60 phút

có nguồn gốc tái hợp điện tử – lỗ trống khác nhau. Nghiên cứu huỳnh quang phân giải thời gian cho phép tách biệt những thành phần phổ này, hiện nay đang được chúng tôi tiếp tục thực hiện. Hơn nữa, ảnh hưởng của các trạng thái bề mặt, vai trò của chúng trong các tâm tái hợp phát quang... cũng cần được làm rõ trong các nghiên cứu tiếp tục.

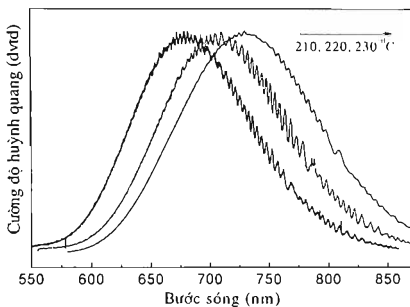
Song song với việc nghiên cứu sự phụ thuộc tính chất quang và kích thước hạt theo thời gian phát triển tinh thể, chúng tôi cũng tiến hành khảo sát huỳnh quang và kích thước hạt theo nhiệt độ phản ứng. Hình 4 là phổ huỳnh quang của tinh thể nano CIS theo nhiệt độ phản ứng (thời gian phản ứng giữ nguyên 30 phút). Độ bán rộng của các đỉnh phổ lớn, khoảng 100 nm. Khi nhiệt độ phản ứng tăng thì cực đại huỳnh quang dịch chuyển về phía sóng dài và độ bán rộng phổ tăng. Mẫu CIS chế tạo ở 210°C phát quang tại 679 nm có độ bán rộng phổ 110 nm và ở 230°C phát quang tại 734 nm có độ bán rộng phổ là 136 nm, phù hợp với kết quả kích thước hạt tăng theo nhiệt độ phản ứng.

4. KẾT LUẬN

Tinh thể nano CIS được chế tạo trong dung môi diesel tại nhiệt độ 210–230°C với thời gian phản ứng và phát triển tinh thể khác nhau. Cụ thể, tại 210°C, thời gian phản ứng và phát triển tinh thể 5–60 phút cho kết quả chế tạo được tinh thể nano CIS phát huỳnh quang trong vùng phổ 628–712 nm. Kết quả nghiên cứu cấu trúc và tính chất hấp thụ, huỳnh quang cho thấy vật liệu chế tạo được chất lượng tốt. Ở nhiệt độ cao, thời gian phản ứng và phát triển tinh thể ngắn hơn, chất lượng tinh thể tốt hơn. Nghiên

cứu công nghệ bọc vỏ ZnS cho các tính thể nano CIS, cũng như các nghiên cứu huỳnh quang phân

giải thời gian,... trên hệ vật liệu chế tạo được đang được tiếp tục thực hiện.



Hình 1. Phổ huỳnh quang của tính thể nano CIS chế tạo ở nhiệt độ 210, 220, 230°C trong thời gian 30 phút. Cấu trúc giao thoa trên vùng phổ sóng dài do CCD silic

Lời cảm ơn: Các tác giả cảm ơn Phòng Thí nghiệm trọng điểm về Vật liệu và Linh kiện điện tử, Viện Khoa học Vật liệu, và Quỹ phát triển khoa học và công nghệ quốc gia (NAFOSTED, mã số 103.03.35.09) đã tài trợ kinh phí nghiên cứu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. C. B. Murray, D. J. Norris and M G. Bawendi, J. Am. Chem. Soc., **115**, 8706 (1993).
2. U. T. D. Thuy, N. Q. Liem, D. X. Thanh, M. Protiere, P. Reiss. Appl. Phys. Lett., **91**, 241908 (2007).
3. R. Schneider, C. Wolpert, H Guilloteau, L. Balan, J. Lambert, C. Merli. Nanotechnology, **20**, 225101 (2009).
4. J. Duan, L. Song and J. Zhan, Nano Research, **2**, 61-68 (2009).
5. M. N. Kalasad, M K Rabinal, B G Mulimani, J. Am. Chem. **10**, 1021 (2009)
6. P. K. Khanna, P. More, R. Shewate, R. K. Beri, A. K. Viswanath, V. Singh, B R Mehta, Chem. Lett., **38**, 676 (2009).
7. M. A. Malik, O' Brien, P. Revaprasadu, N. Adv. Mater. **11**, 1441 (1999).
8. S. L. Castro, S. G. Bailey, R. P Raffaele, K. K. Banger, A. F. Hepp, J. Phys. Chem. B, **108**, 12429 (2004).
9. L. Li, T J Daou, I. Texier, T. T. K. Chi, N. Q. Liem, P. Reiss, Chem. Mater., **21**, 2422-2429 (2009)
10. H. Nakamura, W. Kato, M. Uehara, K. Nose, T. Omata, S. Otsuka-Yao-Matsuo, M. Miyazaki, and H. Maeda, Chem. Mater., **18**, 3330 (2006).

Liên hệ: Nguyễn Thị Minh Thủy

Viện Khoa học vật liệu

Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

Email: thuy.dhsp@yahoo.com hoặc liemnq@ims.vast.ac.vn