

NGHIÊN CỨU HÌNH THÁI VÀ TÍNH CHẤT QUANG CỦA HẠT NANO PEROVSKITE VÔ CƠ CsPbX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) VÀ CsPbBr_3 PHA TẠP COBALT CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP HÓA MỘT BƯỚC

STUDY ON STRUCTURAL MORPHOLOGY AND OPTICAL PROPERTIES OF INORGANIC PEROVSKITE NANOCRYSTALS CsPbX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) AND COBALT DOPED CsPbBr_3 VIA ONE STEP SYNTHESIS METHOD

Nguyễn Cao Ngọc Hồng², Nguyễn Minh Vương², Phạm Xuân Việt¹, Bùi Xuân Thành¹,
Dương Thanh Tùng^{1*}

¹*Viện Tiên tiến khoa học và công nghệ, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội*

²*Khoa Khoa học tự nhiên, Trường Đại học Quy Nhơn*

Đến Tòa soạn ngày 16/07/2021, chấp nhận đăng ngày 05/09/2021

Tóm tắt: Trong nghiên cứu này, hạt nano tinh thể CsPbBr_3 và CsPbBr_3 pha tạp Co^{2+} bằng phương pháp hóa một bước. Các hạt nano tinh thể CsPbX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{I}$) cũng được chế tạo bằng phương pháp trao đổi ion từ CsPbBr_3 và CsX . Các mẫu CsPbBr_3 và CsPbCl_3 thu được có dạng hình vuông với kích thước hạt trong khoảng 7-14 nm, và dưới 7 nm đối với mẫu CsPbI_3 . Chúng phát quang với các bước sóng 450, 516 và 660 nm khi được kích thích bằng nguồn sáng có bước sóng dưới 400 nm tương ứng với mức năng lượng vùng cấm lần lượt là 1,81, 2,4 và 2,71 eV. Bước đầu khi tiến hành pha tạp ion Co^{2+} vào mạng nền CsPbBr_3 cho thấy sự cải thiện về cấu trúc tinh thể và tính chất quang của mẫu $\text{CsPb}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{Br}_3$ đối với mẫu không pha tạp CsPbBr_3 .

Từ khóa: Chấm lượng tử bán dẫn, kích thước hạt, tính chất quang.

Abstract: In this study, CsPbBr_3 and Co^{2+} doped CsPbBr_3 nanocrystals were prepared by one-step chemical method. Then, CsPbX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{I}$) nanocrystals were also prepared by ion exchange from CsPbBr_3 and CsX . The obtained CsPbBr_3 and CsPbCl_3 nanocrystal samples are cubic shape with a grain size in the range of 7-14 nm, and less than 7 nm for the CsPbI_3 sample. They fluoresce with wavelengths 450, 516 and 660 nm when excited with a light source with wavelength below 400 nm corresponding to the bandgap energies of 1.81, 2.4 and 2.71 eV, respectively. When doping Co^{2+} ions into the CsPbBr_3 matrix, the results showed an improvement in the crystal structure and optical properties of the $\text{CsPb}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{Br}_3$ sample compared to the undoped CsPbBr_3 .

Keywords: Semiconductor Quantum dots, particle size, optical properties.

1. GIỚI THIỆU

Bột huỳnh quang chấm lượng tử là một trong những vật liệu quan trọng trong lĩnh vực chiếu sáng rắn - một cấu trúc gồm có LED và vật liệu huỳnh quang hiệu suất cao có thể hấp thụ

một phần ánh sáng phát ra từ LED chuyển thành ánh sáng ở vùng phổ mong muốn, góp phần làm cho ánh sáng phát ra từ tổ hợp LED + bột huỳnh quang có màu sắc mong muốn. Thuật ngữ chấm lượng tử có ý nghĩa cụ thể về cấu trúc trong đó xảy ra hiệu ứng giam giữ

lượng tử các hạt tải điện. Trong thực tế, vì hiệu ứng giam giữ lượng tử xảy ra khi có ít nhất là một chiều kích thước của vật liệu nhỏ so sánh được với bán kính Bohr, mà bán kính bohr của đa số vật liệu tinh thể bán dẫn nằm trong vùng nano mét.

Vật liệu perovskite vô cơ dựa trên cấu trúc CsPbX_3 được nghiên cứu rộng rãi gần đây do chúng có tính chất quang điện đặc biệt phù hợp cho các ứng dụng rộng rãi như pin mặt trời, linh kiện chiếu sáng rắn, linh kiện nhạy quang...[1-3].

Một số nghiên cứu gần đây cho thấy việc pha tạp các ion kim loại hóa trị 2 (Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} ...) giúp cải thiện tính chất quang của vật liệu nano CsPbBr_3 cấu trúc perovskite [4-5]. Có nhiều phương pháp để chế tạo và pha tạp ion trong tinh thể CsPbBr_3 , bao gồm phương pháp phun nóng (hot-injection), phương pháp trao đổi ion, phương pháp đồng kết tủa. Trong việc pha tạp Co^{2+} , J. Yang và các cộng sự gần đây đã trình bày quy trình pha tạp $\text{Co}(\text{AC})_2$ và CoBr_2 vào mạng nền CsPbBr_3 bằng phương pháp phun nóng. Kết quả cho thấy sự cải thiện đáng kể về độ bền và tính chất quang thông qua việc tối ưu cấu trúc tinh thể và thụ động hóa các khuyết tật không phát quang [5]. Tuy nhiên, đây là phương pháp đòi hỏi điều kiện chế tạo khá phức tạp (nhiệt độ cao $> 120^\circ\text{C}$, môi trường khí trơ, dung môi ODE đắt tiền...) dẫn đến khó phát triển thành quy mô lớn.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành chế tạo và khảo sát tính chất quang của hạt nano tinh thể CsPbBr_3 và CsPbBr_3 pha tạp Co^{2+} bằng quy trình đơn giản sử dụng phương pháp kết tủa hóa học một bước trong dung môi iso-octane và môi trường không khí. Các hạt nano tinh thể CsPbX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$) cũng được chế tạo bằng phương pháp trao đổi ion. Quy

trình chế tạo và kết quả được trình bày trong phần sau.

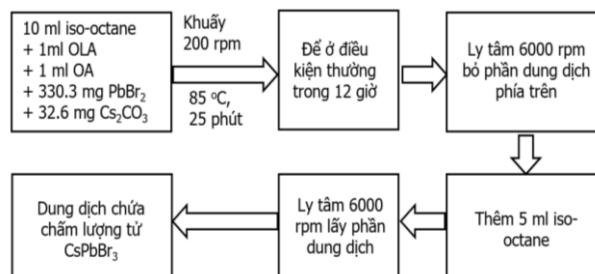
2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất

Cesium carbonate (Cs_2CO_3) 99.9%, Oleylamine (OLA) ($\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{NH}_2$) 98%, Oleic acid (OA) ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$) 90%, Lead bromide (PbBr_2) 99.9%, Lead Iodide (PbI_2) 99.9%, Lead Chloride (PbCl_2) 99.9%, Iso-Octane (C_8H_{18}).

2.2. Tổng hợp nano tinh thể CsPbBr_3

Quy trình chế tạo hạt nano tinh thể CsPbBr_3 được thể hiện như trong hình 1. Đầu tiên, cân 32.6 mg Cs_2CO_3 , 330.3 mg PbBr_2 cho vào bình cầu 50 ml, sau đó cho thêm 1 ml OLA và 1 ml OA vào bình cầu. Lấy 10 ml iso-Octane cho vào bình cầu 50 ml ở trên. Lấy bình cầu chứa toàn bộ hóa chất vào bể dầu 85°C , khuấy trong 25 phút. Sau đó, làm lạnh đột ngột trong bể nước đá. Để toàn bộ dung dịch thu được tại điều kiện thường 12 giờ, sau đó, mang đi ly tâm với tốc độ 5000 vòng/phút. Bỏ phần dung dịch phía trên, cho thêm 5 ml iso-Octane vào ống ly tâm có giữ lại phần chất rắn sau ly tâm, mang ống ly tâm đi rung siêu âm. Cuối cùng, mang đi ly tâm tại 5000 vòng/phút, lấy phần dung dịch phía trên.



Hình 1. Sơ đồ quy trình chế tạo chấm lượng tử bán dẫn CsPbBr_3

Để pha tạp ion Co^{2+} , tiền chất CoBr_2 đã được thêm vào từ đầu quy trình như trên.

2.3. Chế tạo chấm lượng tử vô cơ CsPbX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{I}$) bằng phương pháp trao đổi ion

PbI_2 và PbCl_2 hòa tan trong dung môi DMF được sử dụng làm nguồn trao đổi ion. Chấm lượng tử CsPbBr_3 sau khi chế tạo được phân tán trong dung môi iso octane với nồng độ 10 mg/ml. 330 mg PbCl_2 , 150 mg và 330 mg PbI_2 lần lượt đưa vào các lọ riêng rẽ đựng 5 ml dung dịch chứa CsPbBr_3 và khuấy ở tốc độ 200 vòng/ phút. Sau khoảng 3h, các lọ chứa CsPbBr_3 có màu xanh lá cây dần chuyển sang màu xanh da trời, cam và đỏ như trong hình 2.

2.4. Các phép đo phân tích

Cấu trúc hình thái học của vật liệu được khảo sát bằng phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (HRTEM, Jeol) tại Viện Hàn lâm Khoa học Việt Nam. Phép đo phổ phát xạ huỳnh quang (NanoLog, Horiba) được thực hiện tại Viện Tiên tiến khoa học và Công nghệ, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD, Siemens Bruker D5000) với bức xạ $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$).



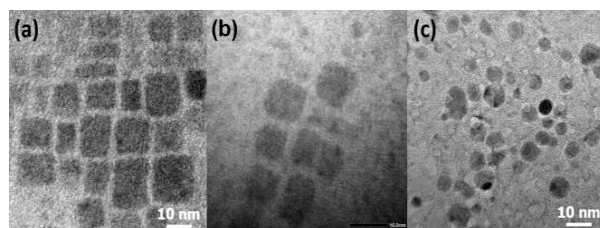
Hình 2. Ảnh chụp mẫu sau khi chế tạo dưới ánh sáng thường và dưới ánh sáng UV bước sóng $< 400 \text{ nm}$

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Chế tạo hạt nano tinh thể CsPbX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

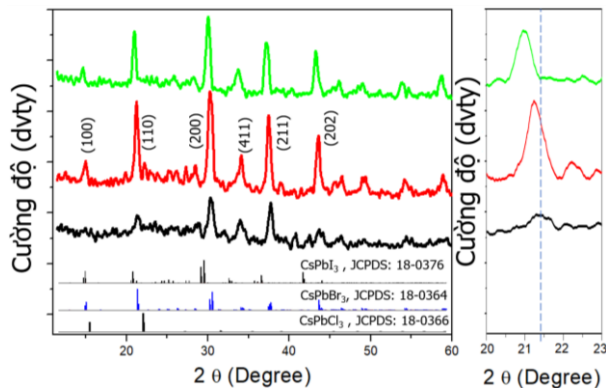
Kết quả đo hiển vi điện tử truyền qua phân

giải cao cho thấy mẫu CsPbBr_3 và CsPbCl_3 thu được có dạng hình vuông với kích thước hạt trong khoảng 7-14 nm. Dựa vào hình thái của vật liệu có thể dự đoán tinh thể nhân được có cấu trúc cubic tương đương với các công bố gần đây của loại vật liệu này [1-5]. Cuối cùng đối với hạt nano CsPbI_3 , kích thước của hạt thu được nằm trong khoảng dưới 7 nm và có dạng hạt tròn thay vì hình dạng vuông như đối với các mẫu CsPbBr_3 và CsPbCl_3 .



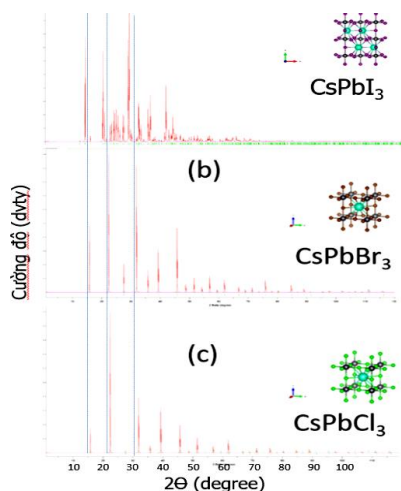
Hình 3. Ảnh HRTEM mẫu hạt nano CsPbBr_3 , CsPbCl_3 và CsPbI_3 chế tạo bằng phương pháp hóa và trao đổi ion

Để quan sát rõ hơn về cấu trúc tinh thể của các mẫu CsPbX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) chế tạo được, chúng tôi tiến hành phân tích nhiễu xạ tia X; kết quả được thể hiện trong hình 4. CsPbX_3 được biết là kết tinh theo hình thoi, tứ giác và đa hình lập phương của mạng perovskite. Điều thú vị là chúng tôi thấy rằng tất cả các tinh thể CsPbX_3 đều kết tinh ở pha lập phương (hình 4). Đối với mẫu CsPbBr_3 , các đỉnh nhiễu xạ tại các góc $2\theta \sim 11, 21.5, 30.5, 34.5, 37.1$ và 44.2 tương ứng với các mặt tinh thể (100), (110), (200), (411), (211), (202) của tinh thể lập phương; kết quả này phù hợp với ảnh TEM trong hình 3. Các đỉnh có xu hướng dịch về phía góc 2θ nhỏ đối với các mẫu CsPbX_3 khi các gốc halogen từ Cl, Br, đến I. Điều này được cho là do bán kính các ion halogen thay đổi Cl^- ($r = 186 \text{ pm}$) $<$ Br^- ($r = 196 \text{ pm}$) $<$ I^- ($r = 220 \text{ pm}$); khiến cho khoảng cách ô mạng bị co giãn dẫn đến sự dịch đỉnh này. Cấu trúc mô phỏng và các đỉnh phổ chuẩn của các mẫu được thể hiện như trong hình 5.



Hình 4. Phổ nhiễu xạ tia X mẫu bột nano CsPbX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) sau khi chế tạo

Để nghiên cứu tính chất quang của vật liệu, chúng tôi tiến hành phân tích phổ huỳnh quang của mẫu. Kết quả được thể hiện trong hình 6. Sự dịch chuyển của màu phát xạ từ vùng bước sóng 500 nm sang 670 nm tương ứng với sự hình thành của chấm lượng tử $\text{CsPbBr}_x\text{I}_{3-x}$ qua phương pháp trao đổi ion, khi tăng dần tỷ lệ của I trong tinh thể chấm lượng tử bước sóng phát xạ của chấm lượng tử càng dịch về phía 670 nm. Tương tự như vậy, để thay đổi bước sóng phát xạ của chấm lượng tử về phía 431 nm chỉ cần tăng dần tỷ lệ của Cl trong tinh thể $\text{CsPbBr}_x\text{Cl}_{3-x}$. Hình 6 (a) là phổ phát xạ của chấm lượng tử CsPbCl_3 , CsPbBr_3 , CsPbBrI_2 và CsPbI_3 lần lượt phát tại bước sóng 431 nm, 523 nm, 575 nm và 670 nm tương ứng với màu xanh lam, lục, vàng và đỏ.

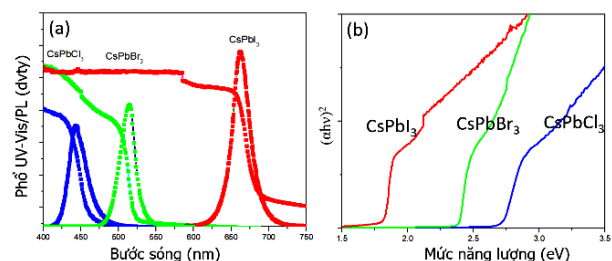


Hình 5. Mô phỏng cấu trúc tinh thể và phổ nhiễu xạ chuẩn của mẫu CsPbX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

Giá trị bề rộng vùng cấm quang của các mẫu được xác định thông qua hàm Tauc từ phổ hấp thụ UV-Vis. Phương pháp Tauc dựa trên giả định rằng hệ số hấp thụ phụ thuộc năng lượng α có thể được biểu thị bằng phương trình tauc:

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{\gamma}} = B(h\nu - E_g)$$

Trong đó h là hằng số Planck, ν là tần số của photon ánh sáng, E_g là bề rộng vùng cấm, B là hằng số. γ là yếu tố phụ thuộc vào sự chuyển dời to nhiên của điện tử từ cùng dẫn xuống vùng hóa trị. Với giá trị của γ là $\frac{1}{2}$ thì bán dẫn có vùng cấm thẳng, 2 thì bán dẫn có vùng cấm xiên. Từ phổ hấp thụ của các vật liệu ta có thể xác định được bề rộng vùng cấm quang lần lượt là 1.81 eV, 2.4, và 2.71 eV tương ứng với các mẫu CsPbI_3 , và CsPbBr_3 và CsPbCl_3 (hình 6 (b)). Trong các ứng dụng về chiếu sáng như đèn huỳnh quang và LED thường cần phối hợp 2-3 loại bột huỳnh quang đơn sắc khác nhau để cho ra ánh sáng trắng [6]. Tuy nhiên, đối với nano tinh thể CsPbX_3 , chỉ cần điều chỉnh thành phần ion halogen (Cl, Br, I) để điều chỉnh bước sóng phát quang. Kết quả cho thấy chúng có tiềm năng ứng dụng trong các lĩnh vực liên quan đến chiếu sáng trong vùng nhìn thấy.

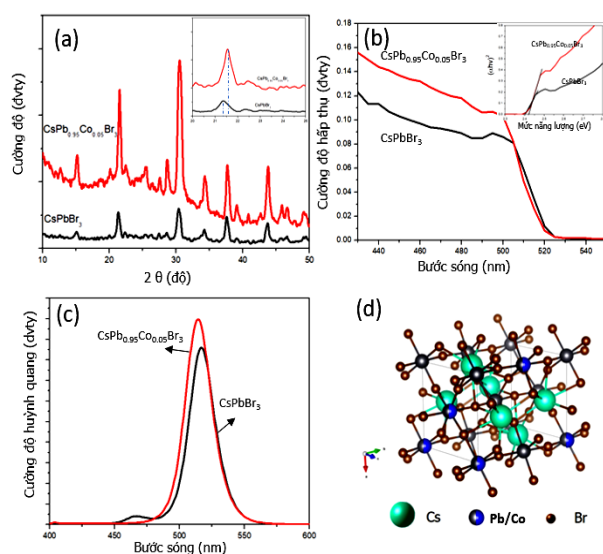


Hình 6. (a) Phổ huỳnh quang và hấp thụ UV-Vis của các mẫu CsPbX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) chế tạo được, (b) Độ rộng vùng cấm quang của các mẫu xác định thông qua hàm Tauc

3.2. Chế tạo hạt nano tinh thể CsPbBr_3 pha tạp Cobalt

Để cải thiện hơn nữa chất lượng tinh thể và

tính chất quang của vật liệu nano tinh thể CsPbBr_3 , chúng tôi tiến hành chế tạo CsPbBr_3 pha tạp 5% Co^{2+} từ tiền chất CoBr_2 . Kết quả được trình bày trong hình 7. Kết quả cho thấy, cường độ nhiễu xạ tia X của mẫu $\text{CsPb}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{Br}_3$ tăng lên rõ rệt; đồng thời đỉnh nhiễu xạ có xu hướng dịch về góc 2θ lớn (Hình 7 (a) và (b)). Điều này có thể là do sự khác biệt về bán kính ion giữa Pb^{2+} và Co^{2+} dẫn đến sự xô lệch về ô mạng khi Co^{2+} thay thế một phần Pb^{2+} trong mạng nền. Mặt khác, sự xuất hiện của ion Co^{2+} có thể đã khiến trường tinh thể tăng lên giúp cho cường độ nhiễu xạ của mẫu $\text{CsPb}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{Br}_3$ cao hơn so với CsPbBr_3 . Điều này phù hợp với nghiên cứu trước đó về việc pha tạp ion Co^{2+} vào tinh thể CsPbBr_3 [5].



Hình 7. (a) Phổ nhiễu xạ tia X, (b) phổ hấp thụ UV-Vis và bề rộng vùng cấm quang (hình bên trong), (c) phổ huỳnh quang của các mẫu CsPbBr_3 và $\text{CsPb}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{Br}_3$, và (d) mô hình tinh thể CsPbBr_3 pha tạp Co^{2+}

Phổ hấp thụ UV-Vis và huỳnh quang của các mẫu $\text{CsPb}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{Br}_3$ và CsPbBr_3 (hình 7(b)-(c)) cũng cho thấy sự cải thiện về tính chất quang. Sự tăng lên về cường độ hấp thụ ở bước sóng dưới 500 nm dẫn đến cường độ huỳnh quang tăng. Ngoài ra, độ rộng vùng cấm tăng lên từ ~ 2.4 đến 2.42 eV dẫn đến sự dịch đỉnh huỳnh quang từ ~ 516 nm đến 513 nm.

4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tiến hành chế tạo hạt nano tinh thể CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) bằng phương pháp hóa một bước và trao đổi ion. Các mẫu CsPbBr_3 và CsPbCl_3 thu được có dạng hình vuông với kích thước hạt trong khoảng 7-14 nm, và dưới 7 nm đối với mẫu CsPbI_3 . Chúng phát quang với các bước sóng 450, 516 và 660 nm khi được kích thích bằng nguồn sáng có bước sóng dưới 400 nm tương ứng với mức năng lượng vùng cấm lần lượt là 1,81, 2,4 và 2,71 eV. Bước đầu khi tiến hành pha tạp ion Co^{2+} vào mạng nền CsPbBr_3 cho thấy sự cải thiện về cấu trúc tinh thể và tính chất quang của mẫu $\text{CsPb}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{Br}_3$ đối với mẫu không pha tạp CsPbBr_3 .

LỜI CẢM ƠN

Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về kinh phí bởi Bộ Giáo dục và Đào tạo (MOET) để tài mã số “B2020_BKA_25_CTVL”.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Z. Xu, X. Tang, Y. Liu, Z. Zhang, W. Chen, K. Liu, and Z. Yuan “*CsPbBr₃ Quantum Dot Films with High Luminescence Efficiency and Irradiation Stability for Radioluminescent Nuclear Battery Application*”, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2019, 11(15) pp. 14191–14199.

- [2] Thi-Thanh-Tuyen Nguyen, Thi-Nhan Luu, Duy-Hung Nguyen & Thanh-Tung Duong, “Comparative Study on Backlighting Unit Using CsPbBr₃ Nanocrystals/KSFM Phosphor+ Blue LED and Commercial WLED in Liquid Crystal Display”, Journal of Electronic Materials volume, 2021, 50, pp.1827–1834.
- [3] G. Chen, W. Lin, H. Chen, T. Guo, “Ultra-high stability of cesium lead halide nanocrystals synthesized by a simple one-pot method”, Materials and Design. 2019, 181, 108100.
- [4] Y. Guo, J. Su, L. Wang, Z. Lin, Y. Hao, and J. Chang, “Improved Doping and Optoelectronic Properties of Zn-Doped CsPbBr₃ Perovskite through Mn Codoping Approach”, J. Phys. Chem. Lett. 2021, 12, 13, 3393–3400.
- [5] H. Yang, W. Yin, W. Dong, L. Gao, Ch. Tan, W. Li, X. Zhang, J. Zhang, “Enhancing light-emitting performance and stability in CsPbBr₃ perovskite quantum dots via simultaneous doping and surface passivation”, J. Mater. Chem. C, 2020, 8, 14439-14445.
- [6] T. Tran, D. Nguyen, T. Pham, D. Nguyen, T. Duong “Achieving High Luminescent Performance K₂SiF₆: Mn⁴⁺ Phosphor by Co-precipitation Process with Controlling the Reaction Temperature”, Journal of Electronic Materials, 2018, 47 (8), 4634-4641.

Thông tin liên hệ:

Dương Thanh Tùng

Điện thoại: 0342748609 - Email: tung.duongthanh@hust.edu.vn

Viện Tiên tiến khoa học và công nghệ, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.

