

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA ION Mn^{2+} PHA TẠP LÊN TÍNH CHẤT QUANG CỦA TINH THỂ PEROVSKITE $CsPbBr_3$

STUDY ON THE EFFECTS OF Mn^{2+} DOPPING ON PHOTOLUMINESCENCE PROPERTIES OF $CsPbBr_3$ PEROVSKITE NANO CRYSTALS

Phạm Xuân Việt, Dương Thanh Tùng

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

Đến Tòa soạn ngày 12/04/2021, chấp nhận đăng ngày 17/06/2021

Tóm tắt: Vật liệu perovskite pha tạp Mn^{2+} đang được nghiên cứu rộng rãi vì đặc tính quang học, điện tử và từ tính thú vị của chúng. Trái ngược với việc pha tạp Mn^{2+} trong cấu trúc tinh thể $CsPbCl_3$, việc pha tạp Mn^{2+} và tinh thể nano $CsPbBr_3$ bằng phương pháp đồng kết tủa là tương đối đơn giản. Trong báo cáo này chúng tôi đã quan sát thấy được những thay đổi về hình thái, cấu trúc cũng như tính chất phát quang của $CsPbBr_3$ khi được pha tạp Mn^{2+} . Vật liệu có sự gia tăng kích thước sau khi pha tạp, cũng như thay đổi từ dạng cấu trúc tinh thể lập phương sang cấu trúc tinh thể trực thoi. Sau khi pha tạp thành công có sự xuất hiện của đỉnh phát xạ tại 483 nm. Việc nghiên cứu rộng rãi trong sự thay đổi tính chất quang của vật liệu Perovskite pha tạp Mn^{2+} cho thấy có khả năng ứng dụng trong thực tế của loại vật liệu này.

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

Abstract: Mn^{2+} doped perovskites have been widely discovered for their interesting optical, electronic and magnetic properties. In contrast to the Mn^{2+} doping in the $CsPbCl_3$ crystal structure, the doping of Mn^{2+} and $CsPbBr_3$ nanocrystals by the co-precipitation method is relatively straightforward. In this report, we observed the changes in morphology, structure as well as luminescent properties of $CsPbBr_3$ when being doped with Mn^{2+} . Materials show an increase in size after doping, as well as change from a cubic crystal structure to a rhombohedral crystal structure. After successful doping, an emission peak at 483 nm was observed. Extensive research on the change of the optical properties of Mn^{2+} doped Perovskite material shows the possibility of practical applications of this material.

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

1. GIỚI THIỆU

Chấm lượng tử chalcogenide CdTe, CdSe là loại vật liệu rất được quan tâm trước đây vì có hiệu suất phát quang tốt trong vùng ánh sáng khả kiến, nhưng do chứa Cd là kim loại nặng được xem là rất độc hại khi tích tụ trong cơ thể người [1]. Bên cạnh đó, do sự suy giảm khả năng phát quang của chấm lượng tử chalcogenide bị ảnh hưởng mạnh bởi các sai

hồng bề mặt. Do đó, chúng đòi hỏi quy trình chế tạo vật liệu cấu trúc lõi vỏ phức tạp và đắt tiền. Vì vậy các vật liệu phát quang hiệu suất cao thay thế CdTe và CdSe đang được tích cực tìm kiếm.

Vật liệu Perovskite gần đây được lựa chọn trong nghiên cứu các chấm lượng tử là do năng lượng vùng cấm của chúng (ở trạng thái vật liệu khối) tương ứng với vùng hồng ngoại

gần và vùng ánh sáng nhìn thấy, khi có hiệu ứng giam giữ lượng tử, chúng sẽ phát huỳnh quang trong vùng phổ khả kiến, thuận tiện cho các ứng dụng hiển thị huỳnh quang [2-3]. Khả năng phát quang của chúng cũng ít bị ảnh hưởng bởi các sai hỏng bề mặt do đó không cần chế tạo ở dạng cấu trúc lõi vỏ phức tạp. Mặc dù vật liệu chứa chì và thiếc halogen đã được tìm thấy từ những năm 1893, nhưng tình thế đầu tiên nghiên cứu xác định rằng chì halogen có cấu trúc perovskite với công thức hóa học CsPbX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ hoặc I) chỉ được thực hiện 64 năm sau bởi nhà khoa học người Đan Mạch Christian Møller. Ông cũng quan sát thấy rằng các vật liệu này hành xử như chất bán dẫn. Trong năm 1978, Dieter Weber thay thế caesium bằng cation methylammonium (CH_3NH_3^+) để tạo ra chấm lượng tử lai vô cơ - hữu cơ perovskites đầu tiên. Các ion caesium hoặc cation hữu cơ nhỏ như metylamoni và formamidinium chiếm các khoảng trống hình khối bởi 12 ion halide lân cận gần nhất. Đặc tính cấu trúc của lai perovskites của công thức $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{BX}_3$ (với $\text{B} = \text{Sn (ii)}$ hoặc Pb (ii) và $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ hoặc I) cũng đã được xem xét gần đây.

Hướng nghiên cứu về vật liệu perovskite pha tạp Mn^{2+} đang được nghiên cứu rộng rãi vì đặc tính quang học, điện tử và từ tính thú vị của chúng. Trái ngược với việc pha tạp Mn^{2+} trong cấu trúc tinh thể CsPbCl_3 , việc pha tạp Mn^{2+} và tinh thể nano CsPbBr_3 bằng phương pháp đồng kết tủa là tương đối đơn giản. Việc pha tạp có thể tăng cường khả năng kích thích phát quang, đồng thời tăng năng lượng hình thành dẫn đến cải thiện độ bền của tinh thể [4].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi trình bày việc chế tạo nano tinh thể bán dẫn CsPbBr_3 pha tạp ion Mn^{2+} bằng phương pháp tổng hợp hóa học một bước. Ảnh hưởng của nồng độ pha tạp Mn^{2+} lên hình thái, cấu trúc và tính

chất quang của hạt nano CsPbBr_3 được trình bày trong phần sau.

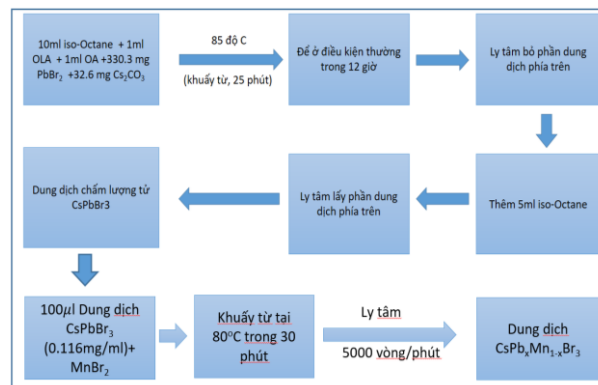
2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

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%, Mangan (II) bromide (MnBr_2) 99,9%, Iso-Octane (C_8H_{18}).

2.2. Tổng hợp nano tinh thể CsPbBr_3

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. Mn^{2+} được pha tạp vào tinh thể CsPbBr_3 bằng phương pháp trao đổi ion bằng cách đưa trực tiếp MnBr_2 vào dung dịch chứa hạt nano CsPbBr_3 và khuấy ở 80°C trong vòng 24 giờ để thu được $\text{CsPb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Br}_3$.



Hình 1. Sơ đồ quy trình chế tạo chấm lượng tử bán dẫn CsPbBr_3 pha tạp ion Mn^{2+}

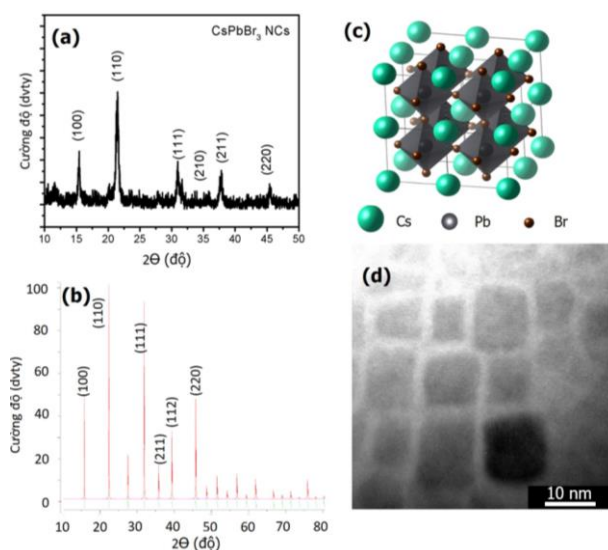
2.3. Các phép đo phân tích

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 và Công nghệ 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 phổ nhiễu xạ tia X (XRD, Siemens Bruker D5000) với bức xạ $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của Mn^{2+} lên cấu trúc tinh thể của chấm lượng tử Perovskite CsPbBr_3

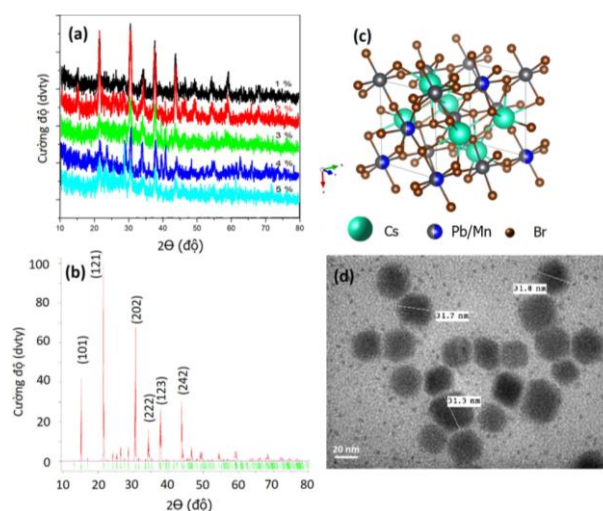
Hình 2 cho thấy kết quả phân tích cấu trúc và hình thái của mẫu tinh thể perovskite CsPbBr_3 khi chưa pha tạp. Kết quả cho thấy mẫu thu được có cấu trúc tinh thể lập phương cubic, thuộc nhóm không gian Pm-3m, thể tích đơn vị tinh thể 176 \AA^3 ; với các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng (100), (110), (111), (210), (211), và (220) (xem hình 2 (a)-(c)). Kết quả đo hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao cũng cho thấy mẫu thu được có dạng hình vuông với kích thước hạt trong khoảng 5-10 nm (hình 1(d)).



Hình 2. (a) phổ nhiễu xạ tia X, và (b) phổ chuẩn XRD, (c) mô hình cấu trúc tinh thể lập phương và (d) ảnh TEM của mẫu của mẫu CsPbBr_3 không pha tạp

Đối với các mẫu CsPbBr_3 pha tạp ion Mn^{2+} , các phép đo phân tích cấu trúc và hình thái cũng được kiểm tra và trình bày trong hình 3. Khác với mẫu không pha tạp, phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu pha tạp Mn^{2+} 1 đến 5% Mn^{2+} (theo tỷ lệ mol Pb^{2+}) cho thấy mẫu thu được có cấu trúc tinh thể trực thoi (orthorhombic), thuộc nhóm không gian Pnma, thể tích đơn vị tinh thể 793 \AA^3 ; với các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng (101), (121), (202), (222), (123), (242)... Cường độ nhiễu xạ cao nhất đạt được với mẫu pha tạp Mn^{2+} là 2%. Tuy nhiên, cường độ nhiễu xạ có xu hướng giảm khi nồng độ Mn^{2+} tăng lên từ 3 đến 5%. Kết quả đo hiển vi cho thấy mẫu pha tạp 2% Mn^{2+} có kích thước hạt trong khoảng 31 nm; kích thước này to hơn gấp khoảng 3 lần so với mẫu không có sự xuất hiện của ion Mn^{2+} . Như vậy, bước đầu có thể nhận định rằng sự xuất hiện của ion Mn^{2+} làm thay đổi cấu trúc của tinh thể CsPbBr_3 từ dạng lập phương sang trực thoi (hình chữ nhật). Điều này có thể là do sự sai khác về bán kính của ion Mn^{2+} thay thế cho ion Pb^{2+} .

Tiếp theo chúng tôi tiến hành đo phổ huỳnh quang của các mẫu CsPbBr_3 và CsPbBr_3 pha tạp Mn^{2+} chế tạo được.



Hình 3. (a) phổ nhiễu xạ tia X, và (b) phổ chuẩn XRD, (c) mô hình cấu trúc tinh thể lập phương và (d) ảnh TEM của mẫu của mẫu CsPbBr_3 pha tạp Mn^{2+}

3.2. Ảnh hưởng của Mn^{2+} pha tạp lên tính chất quang của $CsPbBr_3$

Hình 4 cho thấy phổ huỳnh quang (kích thích ở bước sóng < 460 nm) và phổ hấp thụ UV-Vis của mẫu $CsPbBr_3$ không pha tạp. Kết quả cho thấy mẫu hấp thụ ánh sáng ở bước sóng < 500 nm và phát xạ ở 515 nm. Nhận thấy phổ huỳnh quang có cấu trúc bất đối xứng nhẹ, lệch về phía bước sóng dài; chúng tôi tiến hành tách phổ theo hàm gaussian (hình 4(b)). Kết quả cho thấy các đỉnh huỳnh quang trải dài trong khoảng 500-525 nm. Điều này có thể được giải thích là do kích thước hạt phân bố rộng trong khoảng 5-10 nm. Do bán kính Bohr của vật liệu $CsPbBr_3$ trong khoảng 7-10 nm; các hạt $CsPbBr_3$ có bán kính tương đương vật liệu khối phát xạ ở bước sóng 525 nm, và các đỉnh có bước sóng ngắn hơn có nguồn gốc từ các hạt có kích thước nhỏ hơn bán kính Bohr.

Hình 5 cho thấy phổ huỳnh quang của các mẫu $CsPbBr_3$ pha tạp ion Mn^{2+} từ 0 đến 5% (theo tỷ lệ mol Pb^{2+}).

Khi phân tích sâu hơn các phổ huỳnh quang của các mẫu $CsPbBr_3$ pha tạp ion Mn^{2+} bằng phương pháp tách phổ theo hàm Gauss, chúng tôi nhận thấy sự khác biệt về cấu trúc các đỉnh phổ phát xạ của chúng khi so sánh với mẫu không pha tạp. Đối với mẫu pha tạp Mn^{2+} 1%, phổ huỳnh quang gồm ba đỉnh từ 500 đến 526 nm giống với mẫu không pha tạp; có thể là do hàm lượng Mn^{2+} nhỏ nên không quan sát thấy sự khác biệt. Tuy nhiên với mẫu pha tạp 2%, xuất hiện thêm một đỉnh ở 483 nm. Nguồn gốc đỉnh này có thể là từ ion Mn^{2+} pha tạp giống như các công bố trước đó. Tuy nhiên với các mẫu pha tạp lớn hơn từ 3% đến 5% không quan sát thấy đỉnh này. Điều này có thể được cho là do Mn^{2+} đã hình thành các mạng

nền khác không phát quang như $CsMnBr_3$, hoặc Cs_4MnBr_6 .

Hình 6 cho thấy cường độ tích phân phổ huỳnh quang và hiệu suất chuyển đổi quang của các mẫu chế tạo được. Kết quả cho thấy cường độ quang của các mẫu pha tạp tăng lên đáng kể so với mẫu không pha tạp. Điều này có thể được cho là do khi pha tạp ion Mn^{2+} sẽ làm tăng các tâm hấp thụ và phát xạ quang; ngoài ra, kích thước hạt tăng lên cũng giúp tăng khả năng hấp thụ của hạt nano đối với các nguồn ánh sáng tới.

Hiệu suất chuyển đổi ánh sáng là đại lượng được tính dựa trên khả năng phát xạ ánh sáng thứ cấp (vùng xanh lục) khi nhận được ánh sáng kích thích là ánh sáng sơ cấp vùng xanh lam từ nguồn sáng chiếu tới:

$$H(\%) = \frac{G}{B_o - B_1}$$

Trong đó:

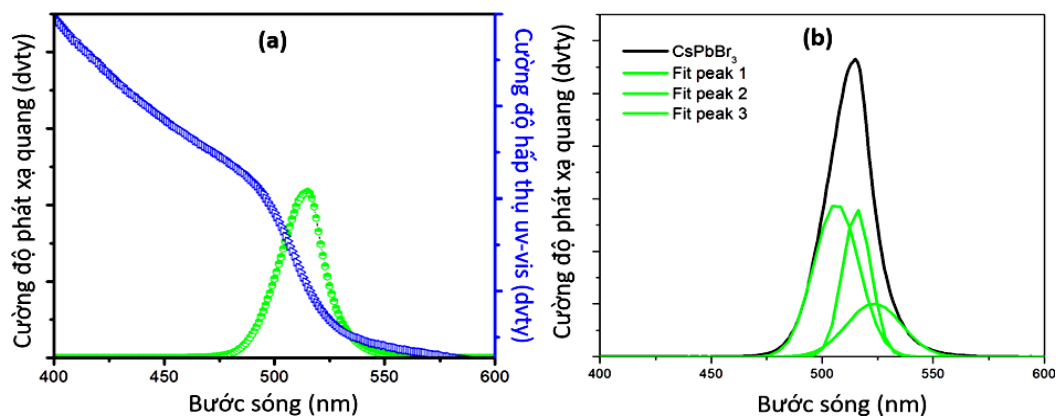
H : Hiệu suất chuyển đổi của bột phosphor;

G : Công suất phát xạ vùng xanh lục (thứ cấp);

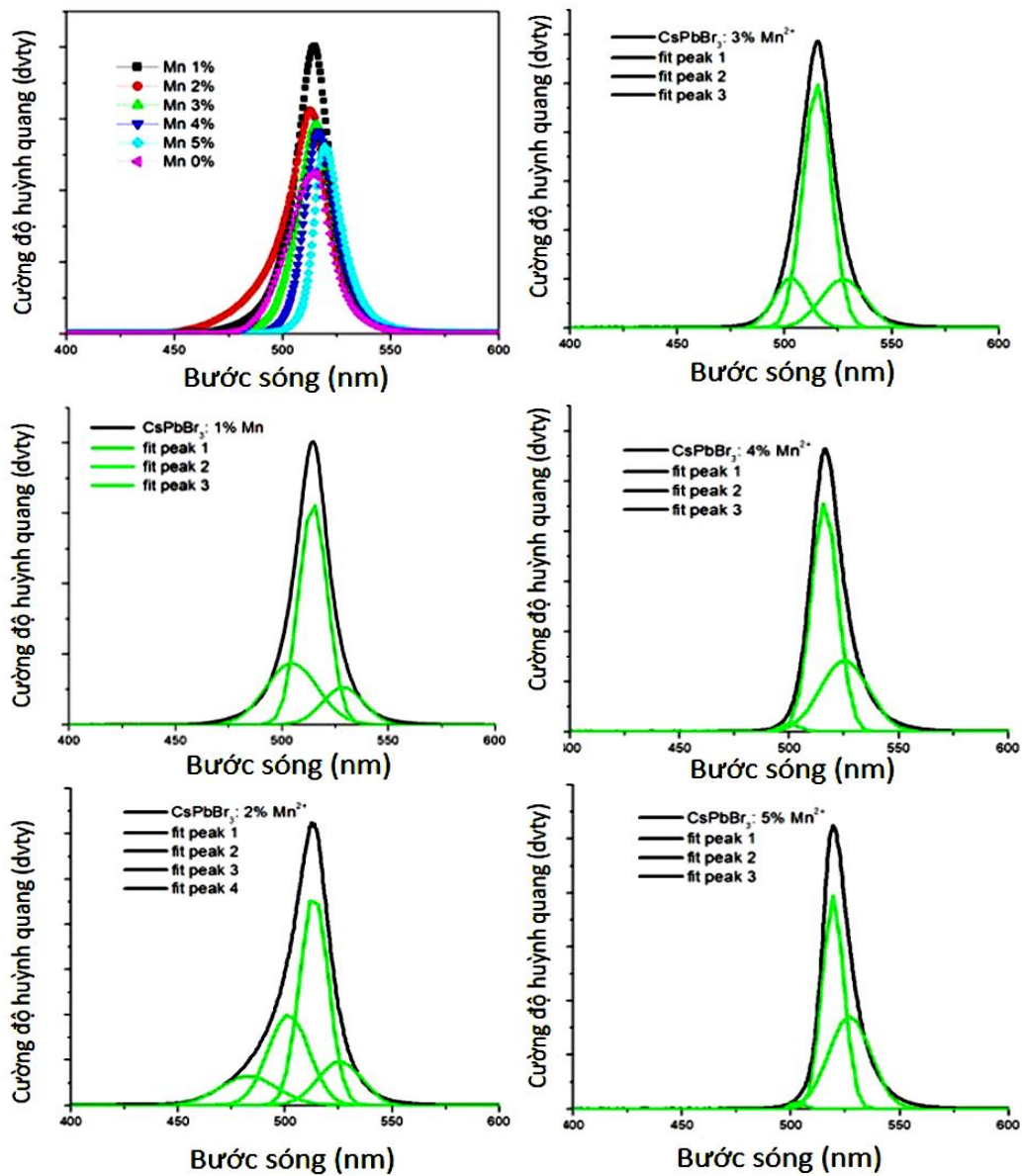
B_o : Công suất phát xạ của nguồn xanh lam ban đầu;

B_1 : Công suất phát xạ vùng xanh lam sau khi chiếu qua mẫu $CsPbBr_3$ pha tạp ion Mn^{2+} .

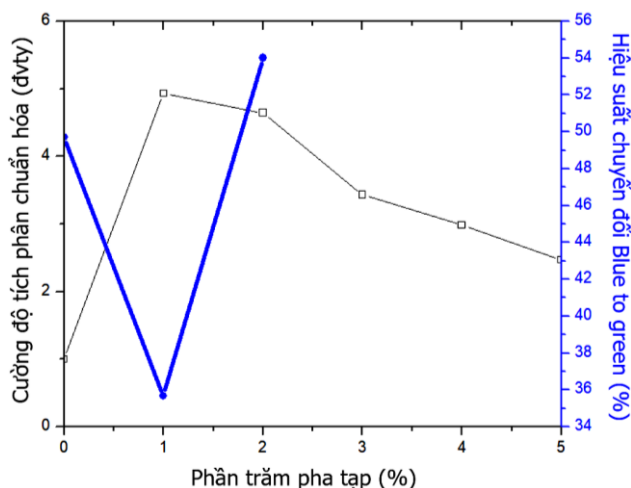
Kết quả cho thấy, hiệu suất chuyển đổi đã giảm đáng kể từ 49% xuống 36% khi pha tạp 1% Mn^{2+} mặc dù cường độ phát quang tăng mạnh. Tuy nhiên, hiệu suất chuyển đổi tăng mạnh ($> 54\%$) khi nồng độ pha tạp tăng lên đến 2%. Điều này có thể là do khi ở nồng độ pha tạp thấp, Mn^{2+} chỉ đóng vai trò tâm hấp thụ và truyền năng lượng cho mạng nền $CsPbBr_3$; khi nồng độ pha tạp tăng lên, chúng đóng vai trò là các tâm phát quang và góp phần làm tăng hiệu suất chuyển đổi quang.



Hình 4. (a) phổ huỳnh quang và hấp thụ UV-Vis, (b) tách phổ huỳnh quang theo hàm gauss của mẫu CsPbBr₃



Hình 5. Phổ huỳnh quang của các mẫu CsPbBr₃ pha tạp Mn²⁺ từ 0 đến 5%



Hình 6. Cường độ tích phân chuẩn hóa (đường nét nhỏ) và hiệu suất chuyển đổi bước sóng (đường nét to) của các mẫu CsPbBr₃ pha tạp Mn²⁺ từ 0 đến 5%

4. KẾT LUẬN

Chúng tôi đã thành công trong việc pha tạp Mn²⁺ và trong vật liệu CsPbBr₃ bằng quy trình đơn giản. Qua kết quả XRD và ảnh chụp TEM đã cho thấy sự thay đổi về kích thước và cấu trúc của vật liệu. Với sự xuất hiện thêm đỉnh phát xạ huỳnh quang mới đã đưa ra hướng nghiên cứu về việc điều chỉnh cường độ các

đỉnh phát xạ ứng dụng trong đèn LED phát ánh sáng trắng.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Bách khoa Hà Nội trong đề tài mã số T2020-SAHEP-037.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] T. Ung, T. Lien, T. Pham, D. Nguyen, D. Dinh, Q. Nguyen, "CdTe and CdSe quantum dots: synthesis, characterizations and applications in agriculture", ADV NAT SCI-NANOSCI, 3 (4), 043001 (2012).
- [2] T. Nguyen, T. Luu, D. Nguyen, T. Duong, "Comparative Study on Backlighting Unit Using CsPbBr₃ Nanocrystals/KSFM Phosphor + Blue LED and Commercial WLED in Liquid Crystal Display", Journal of ELECTRONIC MATERIALS, <https://doi.org/10.1007/s11664-021-08775-1> (2021).
- [3] Y. Suh, T. Kim, Choi, C. Lee, J. Park, "High-Performance CsPbX₃ Perovskite Quantum-Dot Light-Emitting Devices via Solid-State Ligand Exchange", ACS Applied Nano Materials 1, 2, 488-496 (2018).
- [4] S. Zou, Y. Liu, J. Li, C. Liu, R. Feng, F. Jiang, Y. Li, J. Song, H. Zeng, M. Hong, X. Chen, "Stabilizing Cesium Lead Halide Perovskite Lattice through Mn(II) Substitution for Air-Stable Light-Emitting Diodes", J. Am. Chem. Soc., 139, pp. 11443-11450 (2017).
- [5] I. Lignos, V. Morad, Y. Shynkarenko, C. Bernasconi, R. Maceiczky, L. Protesescu, F. Bertolotti et.al, "Exploration of Near-Infrared-Emissive Colloidal Multinary Lead Halide Perovskite Nanocrystals Using an Automated Microfluidic Platform", ACS Nano, 12, 5504-5517 (2018).

Thông tin liên hệ: **Dương Thanh Tùng**

Điện thoại: 0904594005 - Email: tung.duongthanh@hust.edu.vn

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

