

Ảnh hưởng của bức xạ gamma đến tính chất quang của chấm lượng tử CdSe

Gamma irradiation effects on optical properties of CdSe quantum dots

Nguyễn Đình Công^a, Nguyễn Thanh Bình^a, Vũ Thị Bích^{b,a,c*}
Nguyen Dinh Cong^a, Nguyen Thanh Binh^a, Vu Thi Bich^{b,a,c*}

^a*Viện Vật lý, Viện Hàn lâm KHCN Việt Nam, 10 Đào Tấn, Ba Đình, Hà Nội, Việt Nam*

^a*Institute of Physics, VAST, 10 Dao Tan, Ba Dinh, Ha Noi, Viet Nam*

^b*Viện Nghiên cứu Lý thuyết và Ứng dụng, Trường Đại học Duy Tân, Hà Nội, Việt Nam*

^b*Institute of Theoretical and Applied Research, Duy Tan University, Hanoi 100000, Vietnam*

^c*Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam*

^c*Faculty of Natural Science, Duy Tan University, Da Nang 550000, Vietnam*

(Ngày nhận bài: 28/8/2020, ngày phản biện xong: 03/9/2020, ngày chấp nhận đăng: 25/9/2020)

Tóm tắt

Ảnh hưởng của bức xạ gamma năng lượng cao với nhiều liều lượng khác nhau (0 -10 kGy) từ nguồn ⁶⁰Co lên tính chất quang của chấm lượng tử CdSe được tiến hành nghiên cứu bằng các phương pháp quang phổ. Chấm lượng tử CdSe và CdSe/CdS lõi/vỏ này được chế tạo bằng phương pháp hóa ướt có cấu trúc zinc blende kích thước 3.9 nm và 4.4 nm, tương ứng. Các kết quả thực nghiệm cho thấy rằng bức xạ gamma đã ảnh hưởng tới cường độ huỳnh quang, quá trình quang động học của điện tử và làm giảm chất lượng tinh thể của các chấm lượng tử. Hiện tượng hồi phục một phần cường độ huỳnh quang theo thời gian sau khi chiếu xạ gamma được quan sát và được cho là kết quả của hồi phục lệch mạng trong tinh thể. Kết quả cũng chỉ ra rằng lớp vỏ CdS của chấm lượng tử CdSe/CdS lõi/vỏ, ngoài việc giảm hiệu ứng bề mặt và nâng cao hiệu quả lượng tử cho CdSe lõi, nó còn có thể làm giảm ảnh hưởng của bức xạ gamma đến CdSe và khả năng phục hồi của chấm lượng tử cấu trúc CdSe/CdS lõi/vỏ tốt hơn cấu trúc CdSe.

Từ khóa: Chấm lượng tử; CdSe; CdSe/CdS; chiếu xạ gamma; UV-Vis; huỳnh quang; thời gian sống huỳnh quang.

Abstract

The high energy gamma irradiation effects for various doses (from 0 to 10 kGy) using a ⁶⁰Co source on the optical properties of CdSe quantum dots were studied by the spectroscopic methods. These CdSe and CdSe/CdS core/shell quantum dots were synthesized by wet chemical method with zinc blende structure of size 3.9 nm and 4.4 nm, respectively. The experimental results show that gamma irradiation affected the fluorescence intensity, the photodynamic process of electrons and a crystal quality were decreased. A partial recovery of fluorescence intensity over time after gamma irradiation is observed and it could be a result of the restored lattice in the crystal. The results also pointed out that the CdS shells of the CdSe/CdS core/shell quantum dots, in addition to reducing the surface effect and enhancing the quantum efficiency for CdSe core, CdS shells can also reduce the effect of gamma irradiation on the CdSe and the recovery of the CdSe/CdS core/shell quantum dots was better than that of CdSe structure.

Keywords: Quantum dots; CdSe; CdSe/CdS; gamma irradiation; UV-Vis; fluorescence; fluorescence lifetime.

* *Corresponding Author:* Vu Thi Bich, Institute of Theoretical and Applied Research, Duy Tan University, Hanoi 100000, Vietnam; Faculty of Natural Science, Duy Tan University, Da Nang 550000, Vietnam.

Email: vuthibich@duytan.edu.vn

1. Giới thiệu

Khoa học và Công nghệ nano được khởi đầu bằng sự ra đời của hướng nghiên cứu về vật lý nano trong vật lý chất rắn vào cuối những năm tám mươi của thế kỷ 20. Mới hơn một thập kỷ qua đi, vật lý nano và kỹ thuật vi điện tử đã nhanh chóng phát triển thành một lĩnh vực khoa học công nghệ đa ngành. Khoa học và Công nghệ nano đã liên kết vật lý, hóa học, khoa học về sự sống với công nghệ thông tin, công nghệ điện tử, công nghệ hóa học và công nghệ sinh học..., đã sớm đạt đến trình độ khoa học cao nhất, đưa đến những khả năng ứng dụng to lớn và công nghệ nano đã thực sự được xem là một cuộc cách mạng công nghệ trong thế kỷ 21.

Vật liệu nano có triển vọng ứng dụng trong nhiều lĩnh vực: trong công nghiệp, y sinh, thiết bị quang điện tử, khoa học cuộc sống, vũ trụ... Đó là ống nano carbon, các chấm lượng tử, các hạt kim loại, polyme nanocomposit, dây nano silic, các vật liệu gồm trên cơ sở tinh thể nano Si_3N_4 , SiC ... Trong các hệ chấm lượng tử thì chấm lượng tử dựa trên hợp chất $\text{A}_{II}\text{B}_{VI}$ được nghiên cứu nhiều hơn cả. Các vật liệu bán dẫn này có vùng cấm thẳng, phổ hấp thụ nằm trong vùng nhìn thấy và một phần nằm trong miền tử ngoại gần, có hiệu suất phát xạ lớn, do đó thích hợp với nhiều ứng dụng trong thực tế. Đặc biệt, chấm lượng tử bán dẫn CdSe có tiềm năng ứng dụng trong các lĩnh vực đa dạng, như trong các linh kiện thiết bị quang điện tử [1-5], thiết bị chiếu sáng (đèn LED) [6,7], laser [8,9], đánh dấu sinh học, cảm biến (sensor) [10-14], thiết bị chuyển đổi năng lượng mặt trời (solar cell) [15,16]...

Điều kiện môi trường ảnh hưởng rất nhiều đến khả năng, chất lượng và tuổi thọ của thiết bị. Ở những môi trường đặc biệt khắc nghiệt như môi trường vũ trụ ngoài khí quyển của trái đất có rất nhiều loại bức xạ như proton (90%), hạt alpha, ion nặng, electron, pozitron, neutron, gamma, các hạt cơ bản... chuyển động trong

không gian với năng lượng có thể lớn tới 10^{20} eV. Trong số này, so với sóng radio, vi sóng, tia hồng ngoại, ánh sáng nhìn thấy, tia cực tím, tia X, thì tia gamma có bước sóng thấp nhất ($<10^{-12}$ m) với tần số cực cao, vì vậy nó mang nhiều năng lượng nhất. Tuy nhiên, bức xạ năng lượng cao không chỉ phá vỡ hay làm hư hỏng vật liệu, mà còn có khả năng cho những hiệu ứng tích cực như sắp xếp lại trật tự, tăng độ bền cơ học, tăng độ dẫn điện, chuyển pha hay tăng kích thước chấm lượng tử dẫn đến dịch đỉnh phát xạ... theo ý muốn [17,18]. Vì vậy, hiểu biết đầy đủ về các hiệu ứng bức xạ năng lượng cao tác động đến những đặc tính quang điện của vật liệu là rất cần thiết để có thể khắc phục và lựa chọn phù hợp vật liệu trong việc chế tạo các thiết bị quang điện tử, tiến nhanh tới ứng dụng.

Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu bằng các phương pháp quang phổ (hấp thụ, huỳnh quang, huỳnh quang phân giải thời gian) ảnh hưởng của bức xạ gamma từ nguồn ^{60}Co (dài liều chiếu: 1, 3, 5, 7, 10 kGy) đến tính chất quang (hấp thụ, huỳnh quang và thời gian sống huỳnh quang) của chấm lượng tử CdSe và chấm lượng tử CdSe/CdS lõi/vỏ- chế tạo bằng phương pháp hóa ướt. Các kết quả nghiên cứu này góp phần tiến tới các ứng dụng thực tế, nhất là môi trường vũ trụ - nơi đây bí ẩn và tiềm năng.

2. Thực nghiệm

2.1. Chế tạo chấm lượng tử bán dẫn

Có nhiều phương pháp chế tạo chấm lượng tử bán dẫn với hình dạng và kích thước khác nhau như phun xạ, lắng đọng trong chân không bằng xung laser (PLD), lắng đọng hoá học (CVD), phương pháp nỏ, sol-gel, thủy nhiệt, đông kết tủa, micelle đảo [16,19-23]... Chúng tôi chọn phương pháp hóa ướt để chế tạo chấm lượng tử CdSe, CdSe/CdS lõi/vỏ là phương pháp đơn giản, tạo được các hạt nano có kích thước bé, độ đồng đều cao, tuy giá thành cao do độ tinh khiết của dung môi.

Chấm lượng tử được tổng hợp tại phòng thí nghiệm trọng điểm - Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam. Đầu tiên, các tiền chất O, S, Se, Te được hòa tan trong dung môi octadecene (OED), muối OA-X được tạo thành từ bột ZnO và CdO hòa tan trong phản ứng với olelamin acid (OA) trong dung môi ODE ở nhiệt độ cao như đã trình bày trong [13]. Tiếp đến chúng tôi tiến hành:

- *Tổng hợp chấm lượng tử CdSe.* Dung dịch [Cd] được gia nhiệt có khuấy từ đến 280°C trong khí N₂. Tiêm nhanh dung dịch Se²⁻ vào bình phản ứng, khi đó dung dịch hỗn hợp chuyển nhanh từ vàng sang màu đỏ, đỏ đậm. Sau phản ứng 1 phút, tắt bếp, nhiệt độ hạ dần về nhiệt độ phòng, ta thu được chấm lượng tử CdSe dạng hình cầu, kích thước 3 - 4 nm có cấu trúc zinc blende [24].

- *Tổng hợp chấm lượng tử CdSe/CdS lõi/vỏ.* Lượng [S] và [Cd] được tính toán tương ứng với số lớp vỏ mong muốn. Đun ODE trong bình ba cổ có khuấy từ, trong khí N₂ đến 240°C. Tiêm nhanh (trong 10 phút) hạt nano CdSe/ODE và dung dịch chứa [S] + [Cd] vào bình cho tới hết và để nguội tự nhiên xuống nhiệt độ phòng.

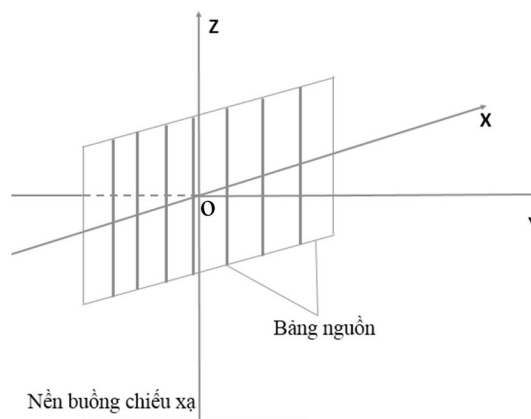
2.2. Chiếu xạ bức xạ gamma

Ly tâm mẫu chế tạo được để loại bỏ các hóa chất trong dung môi isopropanol, sau đó phần kết tủa được phân tán trong toluen.

Nguồn chiếu xạ sử dụng là ⁶⁰Co của Trung tâm chiếu xạ Hà Nội, thuộc Viện Năng lượng Nguyên tử Việt Nam, hoạt độ nguồn tại thời điểm chiếu là 122.53 kCi, năng lượng mỗi bức xạ gamma ~ 1.33 MeV. Liều hấp thụ L là năng lượng Joules truyền cho vật chất trên mỗi đơn vị khối lượng kilogram và kí hiệu là kGy. Trong nghiên cứu này, chúng tôi khảo sát trong dải liều chiếu: 1 kGy, 3 kGy, 5 kGy, 7 kGy, và 10 kGy. Liều chiếu là liều bức xạ gamma phát

ra qua lọ và xuyên vào mẫu (không phải trực tiếp vào bề mặt mẫu).

Quá trình chiếu bức xạ gamma được thực hiện trong buồng chiếu như minh họa trong Hình 1. Nguồn phóng xạ là các thanh ⁶⁰Co được gắn cố định vào thanh trên bằng nguồn song song với nhau. Hệ tọa độ Oxyz được gắn với bảng nguồn trong việc tính toán liều hấp thụ trong quá trình chiếu.



Hình 1. Sơ đồ minh họa buồng chiếu xạ

Để thu được mẫu chiếu với liều như mong muốn, mẫu được đặt tại các vị trí (tọa độ) tương ứng với cường độ khác nhau và thời gian chiếu t khác nhau (Bảng 1).

Bảng 1. Tọa độ vị trí mẫu khi chiếu bức xạ gamma

Liều chiếu L (kGy)	1 (kGy)	3 (kGy)	5 (kGy)	7 (kGy)	10 (kGy)
x (cm)	0	40	20	40	-20
y (cm)	48	0	0	0	0
z (cm)	100	135	135	155	135
Thời gian chiếu xạ (phút)	30	30	30	60	60

2.3. Các phương pháp nghiên cứu cấu trúc và tính chất quang

Ảnh TEM được chụp trên thiết bị JEM1010 (JEOL) tại Viện Vệ sinh Dịch tễ Trung ương

với chùm điện tử có thể gia tốc tối đa ở điện thế 120 kV.

Các phép đo quang phổ được thực hiện trên các thiết bị của Trung tâm Điện tử học Lượng tử, Viện Vật lý, Viện Hàn lâm KH & CN Việt Nam:

Phổ hấp thụ đo trên hệ máy quang phổ UV-2600 (Shimadzu) dải phổ 185 - 900 nm và 220 - 1400 nm (khi đo với quả cầu tích phân (ISR-2600Plus), độ phân dải (0.1 nm, 0.2 nm, 0.5 nm, 1 nm, 2 nm và 5 nm));

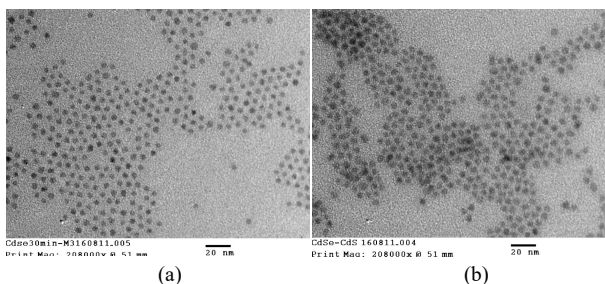
Phổ huỳnh quang được ghi trên phổ kế huỳnh quang Cary Eclipse phân giải cao (Variant), với nguồn kích thích là đèn Xenon xung (bước sóng phát trong khoảng 200 - 900 nm, tần số lặp lại 80Hz, công suất xung 75KW). Ngoài ra, thiết bị cho phép đo phổ kích thích huỳnh quang, thời gian sống huỳnh quang và phổ thời gian sống huỳnh quang (với mẫu có thời gian sống huỳnh quang lớn);

Thời gian sống huỳnh quang được đo trên hệ huỳnh quang phân giải thời gian (TRF) trên cơ sở kỹ thuật đếm đơn photon tương quan thời gian (TCSPC) với bước sóng kích thích 405 nm, độ phân giải 38 ps [24].

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Hình thái cấu trúc của chấm lượng tử CdSe (a) và CdSe/CdS lõi/vỏ (b)

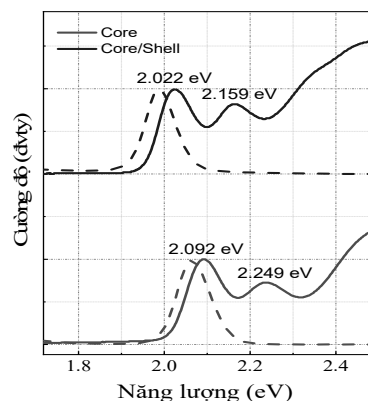
Ảnh TEM của chấm lượng tử CdSe (a) và CdSe/CdS lõi/vỏ (b) trình bày trong Hình 2 cho thấy chấm lượng tử tổng hợp được có dạng tựa cầu, phân tán tốt trong môi trường dung môi toluen, không bị kết đám, kích thước hạt < 10 nm. Trong quá trình chế tạo, do không sử dụng các chất hoạt hóa bề mặt TOP, TOPO,... nên chấm lượng tử CdSe và CdSe/CdS lõi/vỏ chế tạo được có cấu trúc zinc blende không phụ thuộc vào nhiệt độ chế tạo cao hay thấp [25].



Hình 2. Ảnh TEM của chấm lượng tử: (a) CdSe và (b) CdSe/CdS lõi/vỏ

3.2. Phổ hấp thụ và phổ huỳnh quang của chấm lượng tử CdSe và CdSe/CdS lõi/vỏ

Hình 3 biểu diễn phổ hấp thụ và huỳnh quang của chấm lượng tử CdSe và CdSe/CdS lõi/vỏ nhận được. Ta thấy phổ CdSe có 2 đỉnh hấp thụ tại 2.092 eV và 2.249 eV và CdSe/CdS lõi/vỏ có hai đỉnh tương ứng là 2.022 eV và 2.159 eV. Giá trị năng lượng vùng cấm quang tương ứng với đỉnh hấp thụ thứ nhất của phổ hấp thụ. Đỉnh phát huỳnh quang của chấm lượng tử CdSe tại 2.065 eV và của chấm lượng tử CdSe/CdS lõi/vỏ tại 2.003 eV.



Hình 3. Phổ huỳnh quang (nét đứt) và phổ hấp thụ (nét liền) của CdSe (hình dưới) và CdSe/CdS lõi/vỏ (hình trên).

Kích thước hạt trung bình, D , của chấm lượng tử CdSe và CdSe/CdS lõi/vỏ có cấu trúc tinh thể dạng zinc blende được tính từ phổ hấp thụ theo công thức bán thực nghiệm của Zeger Hens dựa vào năng lượng vùng cấm quang E_g [26]:

$$E_g = 1.74 + \frac{1}{0.89 - 0.36 \cdot D + 0.22 \cdot D^2} \quad (1)$$

Toàn bộ kết quả nhận được tổng kết trên Bảng 2. Ta thấy, kích thước hạt sau khi bọc vỏ

đã tăng lên 0.5 nm, độ rộng vùng cấm quang E_g và giá trị của độ dịch Stock cũng giảm khi kích thước hạt tăng theo hiệu ứng kích thước phù hợp với lý thuyết.

Bảng 2. Các thông số vật lý của chấm lượng tử CdSe và CdSe/CdS lõi/vỏ

Mẫu	E_g (eV)	E_{PL} (eV)	Kích thước hạt D (nm)	Độ dịch Stock (eV)
CdSe	2.092	2.065	3.9	0.027
CdSe/CdS	2.022	2.003	4.4	0.020

Bảng 3. Năng lượng đỉnh hấp thụ, huỳnh quang và thời gian sống trung bình* của chấm lượng tử CdSe và CdSe/CdS lõi/vỏ sau khi chiếu bức xạ gamma với các liều khác nhau (0-10 kGy)

Liều chiếu L (kGy)	Đỉnh hấp thụ E_g (UV) (eV)	Đỉnh huỳnh quang E_g (PL) (eV)	Độ dịch Stock ΔE (eV)	Thời gian sống trung bình τ_{tb} (ns)
Chấm lượng tử CdSe				
0 kGy	2.0920	2.06449	0.02751	13.2
1 kGy	2.1135	2.07855	0.0349	12.2
3 kGy	2.1482	2.10221	0.04599	11.5
5 kGy	2.1958	2.13317	0.06263	8.7
7 kGy	2.2293	2.15572	0.07358	6.6
10 kGy	2.2997	2.23168	0.06802	1.8
Chấm lượng tử CdSe/CdS lõi/vỏ				
0 kGy	2.0220	2.00277	0.01923	17.1
1 kGy	2.0287	2.00674	0.01413	16.1
3 kGy	2.0370	2.01200	0.02500	9.8
5 kGy	2.0488	2.01920	0.02962	5.0
7 kGy	2.0539	2.02161	0.03229	3.2
10 kGy	2.0642	2.02967	0.03450	2.8

* tính bằng cách làm khớp đường cong suy giảm huỳnh quang theo hàm stretch

3.3.1. Dịch đỉnh hấp thụ và đỉnh huỳnh quang.

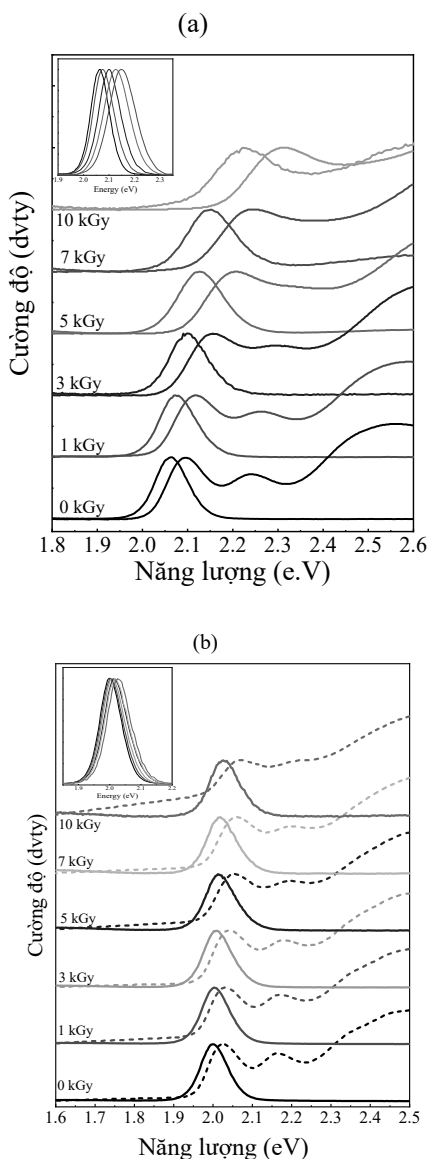
Hình 4 biểu diễn phổ hấp thụ và huỳnh quang của chấm lượng tử CdSe (a) và CdSe/ZnS lõi/vỏ (b) theo liều chiếu của bức xạ gamma (0 kGy, 1 kGy, 3 kGy, 5 kGy, 7 kGy,

3.3. Chấm lượng tử CdSe và CdSe/CdS lõi/vỏ khi chiếu bức xạ gamma

Chấm lượng tử CdSe và CdSe/CdS lõi/vỏ sau khi chiếu với liều bức xạ gamma khác nhau: 1 kGy, 3 kGy, 5 kGy, 7 kGy và 10 kGy từ nguồn ^{60}Co được đo phổ hấp thụ, huỳnh quang và huỳnh quang phân giải thời gian. Toàn bộ các kết quả đo được tổng kết trong Bảng 3.

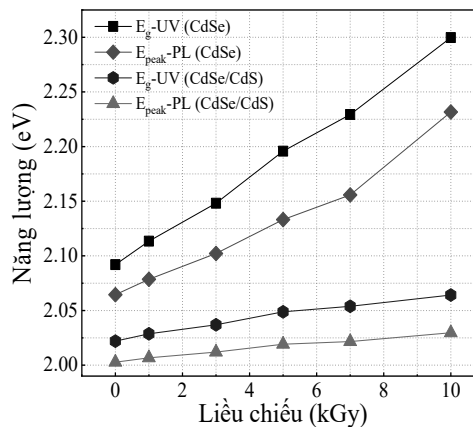
và 10 kGy). Từ Hình 4 và Bảng 3 ta thấy cả hai đỉnh hấp thụ và huỳnh quang của CdSe và CdSe/ZnS lõi/vỏ đều dịch về phía năng lượng cao theo chiều tăng của liều chiếu. Đỉnh huỳnh quang dịch càng lớn khi liều chiếu càng lớn, độ

dịch mạnh nhất là 0.167 eV (45 nm) với liều chiếu 10 kGy. Tương tự, với CdSe/CdS lõi/vỏ, hiện tượng dịch phía năng lượng cao sau khi chiếu bức xạ gamma cũng đã nhận được. Tuy nhiên so với CdSe không bọc vỏ, đỉnh huỳnh quang của chấm lượng tử CdSe/CdS dịch ít hơn và độ dịch lớn nhất là 0.027 eV (8 nm) khi chiếu liều 10 kGy. Có thể thấy ảnh hưởng của bức xạ gamma lên chấm lượng tử CdSe mạnh hơn so với CdSe/CdS lõi/vỏ.



Hình 4. Phổ hấp thụ và huỳnh quang của CdSe (a) và CdSe/CdS lõi/vỏ (b) theo liều chiếu bức xạ gamma (0 kGy, 1 kGy, 3 kGy, 5 kGy, 7 kGy và 10 kGy)

Để so sánh mức độ ảnh hưởng của bức xạ gamma tới chấm lượng tử CdSe và CdSe/CdS lõi/vỏ, sự dịch đỉnh hấp thụ và huỳnh quang theo liều chiếu được biểu diễn trên Hình 5. Ta có thể thấy tốc độ dịch đỉnh huỳnh quang theo liều chiếu của chấm lượng tử CdSe nhanh hơn (đường dốc hơn) so với chấm lượng tử CdSe/CdS lõi/vỏ.



Hình 5. Sự dịch đỉnh hấp thụ và huỳnh quang về năng lượng cao theo liều chiếu bức xạ gamma.

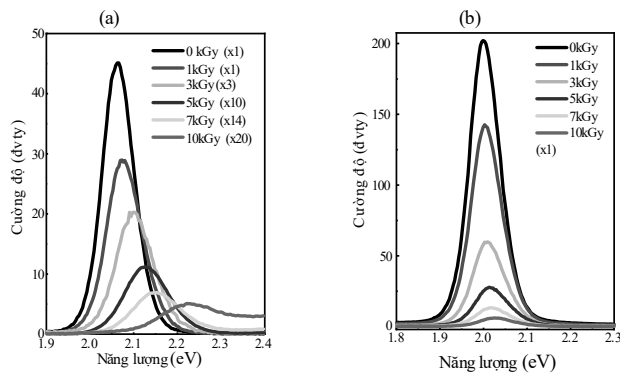
Sự dịch đỉnh hấp thụ và đỉnh huỳnh quang ở đây có thể liên quan tới sự thay đổi kích thước D của chấm lượng tử. Khi chiếu bức xạ gamma, bức xạ tác động lên các nguyên tử Cd, Se và S của chấm lượng tử. Năng lượng của hạt photon gamma cỡ 1.33 MeV, năng lượng này đủ để làm yếu các liên kết trong mạng tinh thể. Chịu ảnh hưởng đầu tiên là những liên kết nằm ở bên ngoài cùng của hạt. Với liều hấp thụ lớn hay chính là năng lượng hấp thụ trên mỗi g vật chất lớn, thì càng có nhiều phân tử CdSe hoặc CdS bị tách ra khỏi hạt nano, làm cho hạt nano tinh thể càng bé (kích thước hạt giảm) và giảm mạnh theo liều chiếu bức xạ, điều này dẫn đến với liều hấp thụ càng lớn đỉnh hấp thụ và huỳnh quang càng dịch về phía năng lượng cao càng xa. Điều này phù hợp với kết quả độ dịch Stock tính được trong Bảng 3- độ dịch Stock càng lớn khi liều chiếu bức xạ gamma càng lớn giống

như kích thước hạt càng bé độ dịch Stock càng lớn.

Đối với chấm lượng tử CdSe/CdS lõi/vỏ, lớp CdS như lớp chắn phía ngoài để bảo vệ CdSe phía trong và bản thân liên kết giữa Cd-S cũng lớn hơn Cd-Se nên cấu trúc CdSe/CdS lõi/vỏ bị giảm kích thước ít hơn so với CdSe không bọc vỏ dưới tác dụng của liều bức xạ gamma.

3.3.2. Suy giảm cường độ huỳnh quang

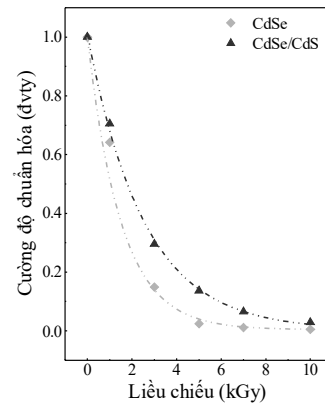
Hình 6 biểu diễn phổ huỳnh quang của chấm lượng tử CdSe (a) và CdSe/CdS lõi /vỏ (b) khi liều chiếu bức xạ thay đổi từ 0-10 kGy.



Hình 6. Sự suy giảm cường độ huỳnh quang của CdSe (a) và CdSe/CdS lõi/vỏ (b) theo liều chiếu bức xạ gamma

Ta thấy liều chiếu bức xạ gamma càng lớn, độ suy giảm cường độ huỳnh quang càng lớn. Cường độ huỳnh quang của CdSe suy giảm khá nhanh theo chiều tăng của liều chiếu. Khi chiếu 3 kGy, cường độ huỳnh quang giảm còn 15%, chiếu 5 kGy cường độ chỉ còn 2%, với các liều lớn hơn: chiếu 7 kGy cường độ huỳnh quang rất bé và khi chiếu 10 kGy, gần như huỳnh quang dập tắt.

Cường độ huỳnh quang của CdSe/CdS lõi/vỏ suy giảm với tốc độ chậm hơn. Khi chiếu 5 kGy, 7 kGy và 10 kGy, cường độ huỳnh quang giảm còn 13.5%, 6.5% và 3% tương ứng. Điều đó thể hiện rõ khi biểu diễn tích phân cường độ đỉnh huỳnh quang của CdSe và CdSe/CdS lõi/vỏ theo liều chiếu bức xạ gamma (Hình 7).



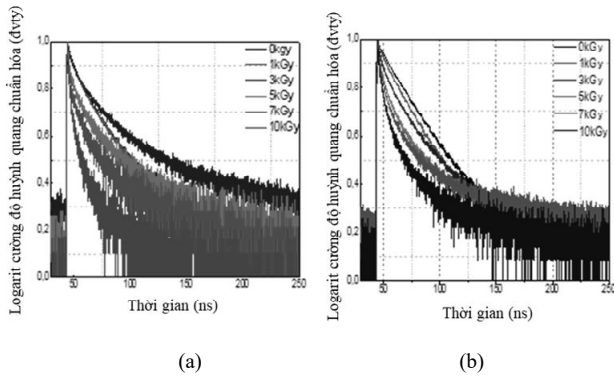
Hình 7. Tích phân cường độ huỳnh quang chuẩn hóa của CdSe và CdSe/CdS lõi/vỏ theo liều chiếu bức xạ gamma

Như vậy, khi chiếu xạ, ngoài kích thước hạt giảm như phân tích ở trên, những hạt photon gamma cũng có thể đi vào bên trong hạt tác động lên các nguyên tử bên trong hạt nano tinh thể, những nguyên tử bị hạt gamma tác động sẽ nhận năng lượng và dịch chuyển ra khỏi vị trí cân bằng trong trường mạng tinh thể, điều này dẫn đến chất lượng tinh thể giảm, nên cường độ huỳnh quang cũng suy giảm theo. Liều hấp thụ càng lớn, ảnh hưởng càng nhiều, dẫn đến cường độ huỳnh quang càng bé.

So sánh hai loại chấm lượng tử CdSe và chấm lượng tử hệ CdSe/CdS lõi/vỏ trên Hình 7, tốc độ suy giảm cường độ huỳnh quang của CdSe nhanh hơn CdSe/CdS lõi/vỏ, vì vùng tái hợp phát quang là của CdSe. Đối với CdSe, bức xạ gamma tác động trực tiếp, trong khi đó CdSe/CdS lõi/vỏ có lớp CdS bên ngoài, lớp này cản trở một phần bức xạ gamma để tác động lên vùng tái hợp CdSe.

3.3.3. Ảnh hưởng của thời gian sống huỳnh quang

Đường cong suy giảm huỳnh quang của chấm lượng tử CdSe (a) và CdSe/CdS lõi/vỏ (b) thay đổi theo liều chiếu bức xạ gamma đo được và biểu diễn trong Hình 8.



Hình 8. Đường cong suy giảm huỳnh quang của chấm lượng tử CdSe (a) và CdSe/CdS lõi/vỏ (b) với các liều chiếu bức xạ gamma khác nhau

Thời gian sống huỳnh quang được tính bằng cách làm khớp đường cong suy giảm huỳnh quang theo hàm stretch:

$$I = I_0 \exp(-t / \tau)^\beta \tag{2}$$

trong đó τ là thời gian sống của điện tử trên trạng thái kích thích và β là giá trị nằm trong khoảng từ (0-1). Thời gian sống huỳnh quang nhận được là thời gian sống trung bình được tính theo công thức:

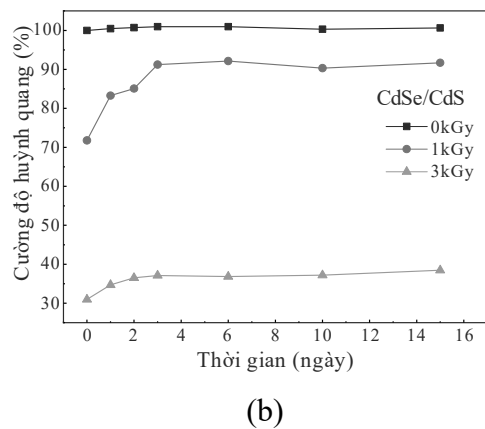
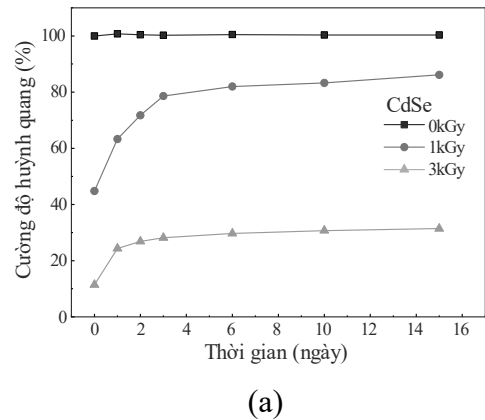
$$\tau_{tb} = \frac{\sum_i I_{oi} * \tau_i^2}{\sum_i I_{oi} * \tau_i} \tag{3}$$

phù hợp với mô hình 2 tâm ($i=2$) phát quang. Kết quả tính toán thời gian sống huỳnh quang được trình bày trong Bảng 3.

Bảng 3 cho thấy thời gian sống huỳnh quang trên các trạng thái kích thích có xu hướng giảm khi liều chiếu tăng, điều này là phù hợp khi mà kích thước hạt giảm thì sự xen phủ hàm sóng của điện tử và lỗ trống tăng lên, dẫn đến xác suất tái hợp điện tử và lỗ trống tăng, khi đó thời gian sống trung bình của điện tử giảm. Ngoài ra, thông thường khi chấm lượng tử có nhiều sai hỏng hoặc có tạp chất thường dẫn đến thời gian sống của điện tử trên các trạng thái kích thích tăng lên, nhưng trong trường hợp này, tác dụng của bức xạ gamma không gây ra các sai hỏng mạng tinh thể mà chỉ ra xô lệch các vị trí nút mạng trong mạng tinh thể gây ra hệ quả là cường độ huỳnh quang giảm.

3.3.4. Hiện tượng hồi phục cường độ huỳnh quang theo thời gian sau khi chiếu xạ gamma

Chấm lượng tử CdSe và CdSe/CdS lõi/vỏ không chiếu xạ gamma có cường độ huỳnh quang gần như không đổi theo thời gian (đường màu đen Hình 9). Trong khi đó, chúng ta nhận thấy ngoài liều chiếu 10 kGy (khi đó cường độ huỳnh quang của CdSe suy giảm nhiều nhất, gần như dập tắt và không có khả năng hồi phục huỳnh quang theo thời gian) thì cường độ huỳnh quang của các chấm lượng tử sau khi chiếu xạ gamma tăng dần theo thời gian và thấy hiện tượng hồi phục huỳnh quang đối với các liều chiếu. So sánh tốc độ hồi phục của chấm lượng tử chiếu 0 kGy, 1 kGy và 3 kGy trong Hình 9 ta thấy cường độ huỳnh quang sau 1 ngày chiếu bức xạ đã tăng rõ rệt, những ngày sau tăng chậm dần và có xu hướng bão hòa.



Hình 9. So sánh tốc độ hồi phục cường độ huỳnh quang theo thời gian của CdSe (a) và CdSe/CdS lõi/vỏ (b) với các liều chiếu bức xạ gamma 0 kGy, 1 kGy và 3 kGy.

Xét về tốc độ hồi phục có thể thấy, sự hồi phục nhanh ở những ngày đầu và chậm dần ở những ngày tiếp theo. Ví dụ đối với CdSe chiếu 1 kGy, cường độ huỳnh quang của CdSe tăng từ 44.8% (sau khi chiếu) lên 86.1% (sau 15 ngày) tức là cường độ huỳnh quang đã tăng lên 41.3%, đối với CdSe/CdS lõi/vỏ, cường độ huỳnh quang tăng từ 71.8% lên 91.7% sau 15 ngày, tức là cường độ huỳnh quang đã tăng lên 19.9%. Các kết quả thu được tương tự với các liều chiếu 3 kGy 5 kGy, 7 kGy, 10 kGy. Toàn bộ kết quả được tổng kết trong Bảng 4.

Kết quả trong Bảng 4 cho thấy mẫu với liều chiếu thấp, tốc độ hồi phục nhanh hơn và khả năng hồi phục lớn hơn, liều chiếu xạ càng lớn khả năng hồi phục càng nhỏ, đến một giới hạn nào đó, ví dụ khi chiếu xạ 10 kGy cường độ huỳnh quang của CdSe hầu như bị dập tắt và không có khả năng phục hồi và độ hồi phục của CdSe lớn hơn CdSe/CdS lõi/vỏ.

Hiện tượng phục hồi cường độ huỳnh quang của chấm lượng tử sau khi chiếu bức xạ gamma có thể do những lý do sau:

Bức xạ gamma đã làm cho một số nguyên tử lệch khỏi nút mạng, dẫn đến giảm chất lượng tinh thể và giảm cường độ huỳnh quang. Dưới tác động của dao động mạng trong tinh thể ở nhiệt độ phòng và trong giới hạn đàn hồi của mạng tinh thể, theo thời gian, một phần nguyên tử bị dịch khỏi vị trí nút mạng dần trở lại vị trí cũ trước khi chiếu xạ gamma, dẫn đến hồi phục một phần chất lượng tinh thể và tăng trở lại cường độ huỳnh quang.

Với liều chiếu gamma thấp, độ lệch mạng của nguyên tử khỏi vị trí cân bằng thấp, với liều chiếu xạ càng cao độ lệch mạng càng lớn. Khi độ lệch mạng vượt qua một giới hạn nào đó (trường hợp liều chiếu lớn như mẫu chiếu 10 kGy), khiến không thể tự hồi phục về trạng thái ban đầu, khi đó cấu trúc tinh thể bị thay đổi dẫn đến tính chất huỳnh quang bị thay đổi theo.

Bảng 4. Phần trăm diện tích cường độ huỳnh quang của chấm lượng tử hồi phục theo thời gian sau chiếu xạ.

Thời gian (ngày)	Phần trăm diện tích cường độ đỉnh huỳnh quang phục hồi (%)				
	1 kGy	3 kGy	5 kGy	7 kGy	10 kGy
Chấm lượng tử CdSe					
0	44.8	11.4	2.2	1.1	
1	63.3	24.3	5.3	2.8	
2	71.7	26.9	6.1	3.2	
3	78.6	28.2	6.9	3.6	
6	83	29.7	7.9	3.7	
10	83.3	30.7	8	3.8	
15	86.1	31.4	8.1	3.9	
Chấm lượng tử CdSe/CdS lõi/vỏ					
0	71.8	31	14.9	7.1	3.3
1	83.3	34.7	19.3	10.7	8.3
2	85	36.5	20.2	11.1	8.7
3	91.2	37.1	21.1	11.2	9.6
6	92.1	36.6	21.6	11.5	11.6
10	90.3	37.2	21.6	11.7	12.2
15	91.7	38.5	21.8	12.1	13.3

Việc tồn tại lớp vỏ CdS bao bọc bên ngoài sinh ra một áp suất lên lõi CdSe bên trong, khi đó hệ số đàn hồi của các nguyên tử Cd với Se tăng lên (tương tự như lò xo tăng độ cứng của nó) và biên độ dao động mạng tinh thể của lõi CdSe trong cấu trúc lõi/vỏ cũng bé hơn CdSe khi ở cùng nhiệt độ, điều này dẫn đến khả năng hồi phục của CdSe/CdS lõi/vỏ kém hơn CdSe.

Hiện tượng hồi phục huỳnh quang này có cùng bản chất với hiện tượng tăng hệ số dẫn điện theo thời gian sau khi chiếu xạ proton lên LED InGaN/GaN mà báo cáo của Hong-Yeol Kim [27] đã đề cập tới.

4. Kết luận

Chấm lượng tử CdSe và CdSe/CdS lõi/vỏ được chế tạo thành công bằng phương pháp hóa ướt có cấu trúc zinc blende kích thước 3.9 nm và 4.4 nm tương ứng.

Ảnh hưởng của bức xạ gamma lên tính chất quang của chấm lượng tử CdSe, CdSe/CdS lõi/vỏ, đã được khảo sát:

- Sự dịch đỉnh huỳnh quang về phía năng lượng cao theo liều chiếu bức xạ, đỉnh huỳnh quang của chấm lượng tử CdSe dịch mạnh hơn so với CdSe/CdS lõi/vỏ.

- Cường độ huỳnh quang giảm theo liều chiếu bức xạ do chất lượng tinh thể kém đi sau chiếu xạ gamma, cường độ huỳnh quang của chấm lượng tử CdSe giảm mạnh hơn CdSe/CdS lõi/vỏ.

- Thời gian sống của điện tử trên trạng thái kích thích giảm dần theo chiều tăng liều chiếu bức xạ gamma.

- Hiện tượng hồi phục một phần cường độ huỳnh quang theo thời gian sau khi chiếu xạ gamma được cho là kết quả của hồi phục lệch mạng trong tinh thể. Với liều chiếu xạ lớn (~10 kGy) CdSe không có khả năng hồi phục. Độ hồi phục của chấm lượng tử CdSe tốt hơn CdSe/CdS lõi/vỏ, do phần lõi CdSe chịu một áp suất gây ra bởi lớp vỏ CdS làm cho khả năng dao động và dịch chuyển kém hơn so với CdSe không bọc vỏ.

Các kết quả này đã cho thấy bức xạ tia gamma không gây ra các sai hỏng mạng tinh thể mà chỉ ra xô lệch các vị trí nút mạng trong mạng tinh thể dẫn đến cường độ huỳnh quang giảm, ảnh hưởng xấu đến chất lượng cũng như hiệu suất huỳnh quang của các chấm lượng tử. Ngoài ra, ảnh hưởng của bức xạ gamma tới quá trình quang động học của điện tử trên các trạng thái huỳnh quang cũng đã được chỉ rõ. Trong nghiên cứu này kết quả nghiên cứu so sánh chấm lượng tử CdSe và CdSe có bọc vỏ CdS

cho thấy lớp vỏ CdS ngoài tác dụng giảm hiệu ứng bề mặt và tăng cường hiệu suất lượng tử cho CdSe, CdS còn có thể làm giảm ảnh hưởng của bức xạ gamma đến CdSe lõi và khả năng hồi phục của cấu trúc CdSe/CdS lõi/vỏ tốt hơn cấu trúc CdSe.

Tài liệu tham khảo

- [1] L. Zhao, L. Hu, and X. Fang. 2012. Growth and device application of CdSe nanostructures. *Adv. Funct. Mater.* 22, 1551–1566, DOI: 10.1002/adfm.201103088
- [2] S. C. Kung, W. E. van der Veer, F. Yang, K. C. Donovan, R. M. Penner. 2010. 20 μ s photocurrent response from lithographically patterned nanocrystalline cadmium selenide nanowires. *Nano Lett.* 10(4), 1481–1485. DOI: 10.1021/nl100483v
- [3] W. Jin and L. Hu. 2019. Review on quasi one-dimensional CdSe nanomaterials: synthesis and application in photodetectors nanomaterials. *Nanomaterials* 9, 1359, DOI:10.3390/nano9101359
- [4] Ebothé J., Michel J., et al. 2018. Influence of CdS nanoparticles grain morphology on laser-induced absorption. *Phys. E.* 100, 69-72, DOI: 10.1016/j.phuse.2018.03.002.
- [5] J. Yu, R. Chen. 2020. Optical properties and applications of two-dimensional CdSe nanoplatelets. *InfoMat.* 2, 905-927, DOI: 10.1002/inf2.12106
- [6] Y. Zhang, F. Zhang, H. Wang, et al. 2019. High-efficiency CdSe/CdS nanorod-based red light-emitting diodes. *Optics Express* 27(6), 7935. DOI: 10.1364/OE.27.007935
- [7] Sadeghi, S., Khabbaz Abkenar, S., Ow-Yang, C.W. et al. 2019. Efficient White LEDs Using Liquid-state Magic-sized CdSe Quantum Dots. *Scientific Reports* 9(1), DOI: 10.1038/s41598-019-46581-2
- [8] Yang Z, Pelton M, Fedin I, Talapin DV, Waks E. 2017. A room temperature continuous-wave nanolaser using colloidal quantum wells. *Nat Commun.* 8(1), 143, DOI: 10.1038/s41467-017-00198-z
- [9] Zavelani-Rossi M, Lupo MG, Krahne R, Manna L, Lanzani G. 2010. Lasing in self-assembled microcavities of CdSe/CdS core/shell colloidal quantum rods. *Nanoscale.* 2, 931-935. DOI: 10.1039/b9nr00434c
- [10] Gao F, Yang L, Tang J, et al. 2019. Fin-like CdSeS nanoplatelets for pesticide sensing. *ACS Appl Nano Mater.* 2, 3459-3466. DOI: 10.1021/acsanm.9b00398
- [11] Amit D. Saran, Jayesh R. Bellare. 2020. CdSe quantum dots to quantum rods: transition studies and evaluation of sensitivity as transducers for biosensing glucose. *Nanoscience &*

- Nanotechnology-Asia, 10 (1) 29- 38, DOI: 10.2174/2210681208666180927105629
- [12] Silva AC, Freschi AP, Rodrigues CM, et al. 2016. Biological analysis and imaging applications of CdSe/CdS_xSe_{1-x}/CdS core-shell magic-sized quantum dot. *Nanomedicine*. 12(5), 1421-1430. DOI: 10.1016/j.nano.2016.01.001
- [13] Thanh Binh Nguyen, Thi Bich Vu, Dinh Cong Nguyen, Thi Thao Do, Hong Minh Pham and Marilou Cadatal-Raduban. 2020. Photodynamic Properties of CdSe/CdS Quantum Dots in Intracellular Media, *Appl. Sci.* 10, 3988. DOI:10.3390/app10113988
- [14] Ngoc Thuy Vo, Thi Bich Vu, Hong Tran Thi Diep, Thien Le Khanh, Hieu Tran Van, Thanh Binh Nguyen, and Quang Vinh Lam. 2020. Jurkat T cell detectability and toxicity evaluation of low-temperature synthesized cadmium quantum dots, *Journal of Nanomaterials*, Vol. 2020, Article ID 9346423, 8 pages; DOI: 10.1155/2020/9346423
- [15] Lai, L. H., Protesescu, L., Kovalenko, M. V., and Loi, M. A. 2014. Sensitized solar cells with colloidal PbS-CdS core-shell quantum dots. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 736-742. DOI: 10.1039/c3cp54145b
- [16] Ordenes-Aenishanslins N, Anziani-Ostuni G, Quezada CP, Espinoza-González R, Bravo D and Pérez-Donoso JM. 2019. Biological synthesis of CdS/CdSe core/shell nanoparticles and its application in quantum dot sensitized solar cells. *Front. Microbiol.* 10, 1587. DOI: 10.3389/fmicb.2019.01587
- [17] A. V. Krashennnikov and K. Nordlund. 2010. Ion and electron irradiation-induced effects in nanostructured materials, *J. Appl. Phys.* 107, 071301. DOI: 10.1063/1.3318261
- [18] G. Ya. Gerasimov. 2011. Radiation methods in nanotechnology, *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 84 (4) 947- 963. DOI: 10.1007/s10891-011-0554-0
- [19] Z. Bao, X. Yang, et al. 2016. The study of CdSe thin film prepared by pulsed laser deposition for CdSe/CdTe solar cell, *J Mater Sci; Mater Electron*. 27(7), 7233- 7239 DOI: 10.1007/s10854-016-4689-9
- [20] Yong-Tae Kim, Hee-Won Shin, Young-Seon Ko, Tae Kyu Ahn, and Young-Uk Kwon. 2013. Synthesis of a CdSe-graphene hybrid composed of CdSe quantum dot arrays directly grown on CVD-graphene and its ultrafast carrier dynamics. *Nanoscale*, 5(4), 1483-1488. DOI: 10.1039/c2nr33294a
- [21] Arvind Varma, Alexander S. Mukasyan, Alexander S. Rogachev, and Khachatur V. Manukyan. 2016. Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials, *Chem. Rev.* 116(23), 14493-14586. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00279
- [22] Feraru, I., Vasiliu, I.C., Iordanescu, R. et al. 2013. Structural characterization of CdSe-doped Sol-Gel silicophosphate films. *Surf. Engin. Appl. Electrochem.* 49, 493-499. DOI: 10.3103/S1068375513060069
- [23] L. Xi, Y. M. Lam, Y. P. Xu, L. J. Li. 2008. Synthesis and characterization of one-dimensional CdSe by a novel reverse micelle assisted hydrothermal method. *Journal of Colloid and Interface Science*, 320 (2), 491-500. DOI:10.1016/j.jcis.2008.01.048
- [24] Vũ Thị Bích. 2019. “Nghiên cứu đặc trưng quang động học của đơn hạt nano trong môi trường nội bào bằng phương pháp quang phổ trong quan phân giải thời gian picô giây”, Báo cáo tổng kết đề tài KHCN Cấp NN, Mã số ĐT.NCCB-ĐHUD.2012-G/07.
- [25] Nguyen Xuan Nghia, Le Ba Hai, Nguyen Thi Luyen, Pham Thu Nga, Nguyen Thi Thuy Lieu, and Phan The Long. 2012. Identification of Optical Transitions in Colloidal CdSe Nanotetrapods. *J. Phys. Chem. C*, 116(48), 25517-25524. DOI: 10.1021/jp304784w
- [26] Zeger Hens, Richard Karel Capek, Iwan Moreels, Karel Lambert, David De Muynck, Qiang Zhao, André Van Tomme, Frank Vanhaecke. 2010. Optical properties of zincblende Cadmium Selenide Quantum Dots, *J Phys. Chem. C*, 114(4), 6371-6376. DOI: 10.1021/jp1001989
- [27] Hong-Yeol Kim, Jihyun Kim, F. Ren, and Soohwan Jang. 2010. Effect of neutron irradiation on electrical and optical properties of InGaN/GaN lightemitting Diodes, *Journal of Vacuum Science & Technology B* 28, 27. DOI: 10.1116/1.3268136.