

EFFECT OF Co-DOPED ZnSe ON THE OPTICAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}$ NANOCRYSTALS

Khong Cat Cuong¹, Le Thu Lam¹, Pham Ngoc Thu¹, Lo Ngoc Dung¹, Do Thi Bich²,
Bui Thanh Thanh², Nguyen Thi Hien², Nguyen Xuan Ca², Pham Minh Tan^{3*}

¹Tay Bac University, Son La, ²TNU - University of Sciences, ³TNU - University of Technology

ARTICLE INFO		ABSTRACT
Received:	08/11/2022	ZnSe semiconductor nanocrystals (NCs) doped with Co ²⁺ ions were successfully fabricated by wet chemical. The structure and composition of the samples were analyzed through X-ray diffraction (XRD) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). The successful doping of Co ²⁺ ions into the ZnSe host lattice was demonstrated through XRD, absorption and photoluminescence (PL) spectra. The band gap, lattice constant, crystallite size and size of Co-doped ZnSe NCs were determined through XRD and absorption spectra. The optical properties of the samples were investigated through absorption and PL spectra. The mechanism of the emission processes have been studied and explained in detail. The magnetic properties of the samples were studied through magnetic hysteresis curve measurement, the results showed that the ZnSe NCs are diamagnetic while the Co-doped ZnSe NCs have weak ferromagnetic properties. The magnetic of Co-doped ZnSe NCs has been mentioned and explained. Co-doped ZnSe NCs with optical and magnetic properties strongly dependent on Co concentrations make them potentially useful for opto-electronic fields.
Revised:	11/01/2023	
Published:	11/01/2023	
KEYWORDS		
Doped-Semiconductor		
Nanocrystals		
Optical properties		
Magnetic properties		
Co-doped ZnSe		

ẢNH HƯỞNG CỦA SỰ PHA TẠP Co ĐẾN CÁC TÍNH CHẤT QUANG VÀ TỪ CỦA CÁC NANO TINH THỂ $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}$

Khổng Cát Cường¹, Lê Thu Lam¹, Phạm Ngọc Thu¹, Lò Ngọc Dũng¹, Đỗ Thị Bích²,
Bùi Thanh Thanh², Nguyễn Thị Hiền², Nguyễn Xuân Ca², Phạm Minh Tân^{3*}

¹Trường Đại học Tây Bắc, Sơn La, ²Trường Đại học Khoa học - ĐH Thái Nguyên,

³Trường Đại học Kỹ thuật Công nghiệp - ĐH Thái Nguyên

THÔNG TIN BÀI BÁO		TÓM TẮT
Ngày nhận bài:	08/11/2022	Các nano tinh thể (NC) bán dẫn ZnSe pha tạp ion Co^{2+} với nồng độ thay đổi được chế tạo thành công bằng phương pháp hoá ướt. Cấu trúc và thành phần của các mẫu được phân tích thông qua giải đồ nhiễu xạ tia X (XRD) và phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX). Sự pha tạp thành công các ion Co^{2+} vào mạng nền ZnSe đã được chứng minh thông qua XRD, phổ hấp thụ và huỳnh quang. Độ rộng vùng cấm, hằng số mạng, kích thước tinh thể và kích thước của các NC ZnSe pha tạp Co được xác định thông qua XRD và phổ hấp thụ. Tính chất quang của các mẫu được khảo sát thông qua phổ hấp thụ và quang huỳnh quang. Bản chất và cơ chế của các quá trình phát xạ đã được nghiên cứu và giải thích chi tiết. Tính chất từ của các mẫu được nghiên cứu thông qua phép đo đường cong từ trễ, kết quả cho thấy các NC ZnSe có tính nghịch từ trong khi các NC ZnSe pha tạp Co có tính chất sắt từ yếu. Nguồn gốc từ tính của các NC ZnSe pha tạp Co đã được đề cập và giải thích. Các NC ZnSe pha tạp Co có các tính chất quang học và từ tính phụ thuộc mạnh vào nồng độ Co mở ra nhiều tiềm năng ứng dụng trong các lĩnh vực quang- điện tử.
Ngày hoàn thiện:	11/01/2023	
Ngày đăng:	11/01/2023	
TỪ KHÓA		
Bán dẫn pha tạp		
Nano tinh thể		
Tính chất quang		
Tính chất từ		
ZnSe pha tạp Co		

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.6899>

* Corresponding author. Email: tanpm@tnut.edu.vn

1. Mở đầu

Trong những thập kỷ gần đây, các nano tinh thể (NC) bán dẫn thu hút được nhiều sự quan tâm nghiên cứu của các nhà khoa học do các tính chất độc đáo của chúng so với bán dẫn khối [1] – [4]. Các nhà khoa học tập trung nghiên cứu nhiều về công nghệ chế tạo và các đặc trưng vật lý, hóa học của các NC bán dẫn nhóm II-VI, do chúng là các chất bán dẫn vùng cấm thẳng nên có hiệu suất lượng tử cao, thích hợp cho các ứng dụng về chiếu sáng và chuyển đổi năng lượng [2], [4]. Trong các chất bán dẫn nhóm II-VI, ZnSe được biết đến là một trong những vật liệu không độc hại và ổn định về mặt hóa học. ZnSe là một chất bán dẫn loại n, vùng cấm thẳng với độ rộng vùng cấm $\sim 2,75$ eV đối với vật liệu khối, bán kính Bohr $\sim 3,8$ nm và năng lượng liên kết exciton lớn ~ 21 meV [5]. ZnSe là một vật liệu nền tốt để pha các loại tạp chất khác nhau. Trong những năm gần đây, các NC ZnSe được coi là vật liệu quan trọng trong công nghệ nano. Các NC ZnSe có nhiều ứng dụng tiềm năng như thiết bị phát quang, pin mặt trời, cảm biến hóa học, đánh dấu và chẩn đoán sinh học. Các NC ZnSe rất cần thiết cho việc chế tạo các thiết bị quang điện tử nano do các đặc tính quang học và điện tử quan trọng của nó [6] – [8].

Các kim loại chuyển tiếp (KLCT) thường được pha tạp vào các NC bán dẫn để tạo ra một loại vật liệu mới, tồn tại đồng thời các tính chất điện, từ và quang [9], [10]. Các nano bán dẫn pha tạp thêm các ion KLCT sẽ tạo ra các tính chất mới, thú vị và nổi bật hơn so với các nano bán dẫn không được pha tạp. Các nano bán dẫn pha tạp KLCT có nhiều khả năng ứng dụng hơn trong các lĩnh vực đánh dấu sinh học, quang điện và quang điện tử. Điều này là do phát xạ của các ion tạp chất thường có sự ổn định nhiệt và quang tốt hơn trong nhiều mạng nền khác nhau [11]. Các nano bán dẫn pha tạp thêm các ion KLCT như Co, Cu hay Mn thường có thời gian sống huỳnh quang tăng lên rất nhiều so với các nano bán dẫn không pha tạp [12] – [14]. Mặc dù có nhiều ưu điểm như vậy nhưng vẫn tồn tại một số vấn đề chưa được làm rõ về công nghệ chế tạo và tính chất vật lý của loại vật liệu này. Các khó khăn này là do công nghệ chế tạo các nano bán dẫn pha tạp khá phức tạp, hơn nữa để tồn tại đồng thời tính chất quang và điện tử tốt trong một vật liệu là không đơn giản.

Trong bài báo này, các ion Co^{2+} được pha tạp trong các NC ZnSe với ba lý do chính: (i) chúng tạo ra nhiều trạng thái của điện tử trong vùng cấm (làm tăng cường và mở rộng vùng phát xạ), (ii) sự sai khác giữa bán kính của ion Zn^{2+} và Co^{2+} là nhỏ (giúp các ion Co^{2+} dễ dàng đi vào mạng nền ZnSe), (iii) Co là một chất có từ tính cao (làm tăng cường tính chất từ của vật liệu). Các NC bán dẫn ZnSe được pha tạp với các ion Co^{2+} để nghiên cứu đồng thời các tính chất quang, từ của chúng. Ảnh hưởng của nồng độ Co lên cấu trúc, kích thước, các tính chất quang và từ của các NC ZnSe cũng được nghiên cứu chi tiết.

2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất

Bột Zinc oxit (ZnO, 99,98%), bột Selen (Se, 99,9%), Cobalt acetate dihydrate ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99,9%), dung môi 1-octadecene (ODE, 98%), axit oleic (OA, 98%), toluene (99,9%), isopropanol (99,9%) và tri-n-octylphosphine (TOP, 99%) được mua từ hãng Sigma-Aldrich. Tất cả các phản ứng chế tạo các NC được thực hiện trong môi trường khí Ar siêu sạch (99,9995%).

2.2. Chế tạo

Hòa bột Se trong ODE và TOP ở nhiệt độ 120°C tới khi Se tan hết ta thu được dung dịch 1 chứa các ion Se^{2-} . Khuấy ZnO với OA và ODE tại nhiệt độ 220°C trong thời gian 30 phút được dung dịch 2 chứa các ion Zn^{2+} . Hoà muối $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ trong TOP và ODE tại nhiệt độ 120°C trong thời gian 60 phút được dung dịch 3 chứa các ion Co^{2+} . Trộn dung dịch 2 vào dung dịch 3 và nâng nhiệt độ lên 300°C , tại nhiệt độ này bơm nhanh dung dịch 1 vào hỗn hợp hai dung dịch trên, phản ứng thực hiện trong thời gian 60 phút, ta thu được dung dịch chứa các NC ZnSe

pha tạp Co. Nồng độ Co phụ thuộc vào tỷ số $\text{Co}^{2+}/(\text{Co}^{2+}+\text{Cd}^{2+})$. Các NC được hòa trong isopropanol và ly tâm (tốc độ 10000 vòng/phút) để làm sạch, sau đó được phân tán lại trong toluene để thực hiện các phép đo để khảo sát các đặc trưng. Tất cả các phản ứng được thực hiện trong môi trường khí Ar để chống sự oxy hóa.

2.3. Khảo sát các tính chất của NC

Khảo sát thành phần và sự có mặt của các nguyên tố trong các mẫu được xác định bằng phổ tán sắc năng lượng (EDX, Model JOEL JSM-5610). Cấu trúc tinh thể của các mẫu được khảo sát bằng máy đo nhiễu xạ tia X (SIEMENS D-5005) được trang bị nguồn bức xạ Cu-K α . Phổ hấp thụ quang học được đo bằng máy hấp thụ Jasco V-770 (Varian). Phổ quang huỳnh quang được đo bằng máy FLS1000, Edingburgh. Đường cong từ trễ (M(H)) được ghi lại bằng cách sử dụng từ kế mẫu rung (VMS 736, Lake Shore Cryotronics 7300).

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Nghiên cứu cấu trúc

Hình 1 biểu diễn giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của các NC ZnSe không pha tạp và pha tạp Co. Từ hình 1 cho thấy tất cả các mẫu đều có 3 đỉnh nhiễu xạ tại các vị trí góc 2θ có giá trị khoảng 27,04, 45,86 và 53,71°. Các đỉnh nhiễu xạ xuất hiện do tín hiệu nhiễu xạ từ mặt phẳng mạng (111), (220) và (311) tương ứng với cấu trúc lập phương của ZnSe. XRD của các mẫu đã thu được phù hợp với thẻ chuẩn của bán dẫn khối ZnSe (JCPDS no. 37-1463) [5], [7]. Không quan sát thấy đỉnh nhiễu xạ liên quan đến Co hoặc các pha thứ cấp khác, điều này khẳng định chỉ có sự hình thành của các NC ZnSe:Co $^{2+}$ thay cho sự tạo thành riêng rẽ của Co hoặc các hợp chất của Co.

Hằng số mạng a, b, c của một vật liệu có cấu trúc lập phương được xác định bằng cách sử dụng công thức [5], [12]:

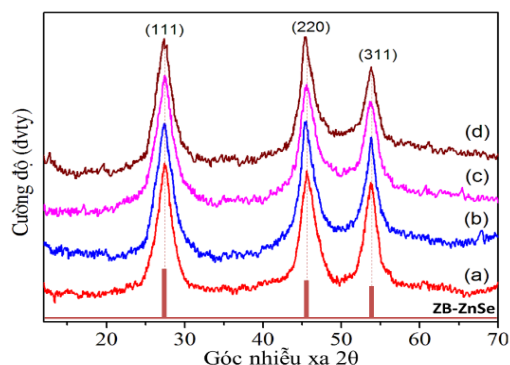
$$a = b = c = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (1)$$

trong đó λ là bước sóng tia X ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$), θ là góc nhiễu xạ Bragg và chỉ số Miller của mặt phẳng tinh thể là (hkl).

Đối với các NC ZnSe, sử dụng đỉnh nhiễu xạ (111), các hằng số mạng được tính toán là $a=b=c = 5,71 \text{ \AA}$. Các giá trị này gần với các giá trị được báo cáo với cấu trúc lập phương của ZnSe khối (JCPDS no. 37-1463, $a = b = c = 5,67 \text{ \AA}$) [6], [8]. Tương tự, hằng số mạng tinh thể $a = b = c$ với $x = 1, 5$ và 10% Co được tính toán lần lượt là 5,70, 5,69 và 5,69 Å, quan sát trong bảng 1. Rõ ràng là hằng số mạng của các NC ZnSe pha tạp Co giảm nhẹ khi hàm lượng Co tăng. Điều này có thể được giải thích bởi thực tế là ion Co $^{2+}$ (0,72 Å) có bán kính nhỏ hơn ion Zn $^{2+}$ (0,74 Å) [15]. Kết quả này cũng chứng minh rằng một số ion Zn $^{2+}$ đã được thay thế bởi các ion Co $^{2+}$. Kích thước tinh thể trung bình của các hạt được xác định từ sự mở rộng của các đỉnh nhiễu xạ bằng cách sử dụng phương trình Debye – Scherrer [16], [17]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

trong đó D là kích thước hạt, k là hằng số và nhận giá trị 0,9, λ là bước sóng tia X, θ là góc Bragg tính bằng radian và β là chiều rộng ở một nửa cực đại của đỉnh tính bằng radian. Từ công thức trên, kích thước tinh thể trung bình của các NC ZnSe pha tạp Co với các nồng độ 0, 1, 5 và 10% Co tương ứng là 5,4, 4,6, 4,1 và 3,6 nm. Như vậy có thể thấy khi tăng nồng độ Co thì kích thước tinh thể của các NC ZnSe giảm.



Hình 1. Giảm đồ XRD của các NC ZnSe pha tạp Co với các nồng độ Co khác nhau: (a) ZnSe, (b) ZnSe:Co1%, (c) ZnSe:Co5%, (d) ZnSe:Co10%.

Bảng 1. Vị trí đỉnh nhiễu xạ [111], hằng số mạng tinh thể, kích thước tinh thể

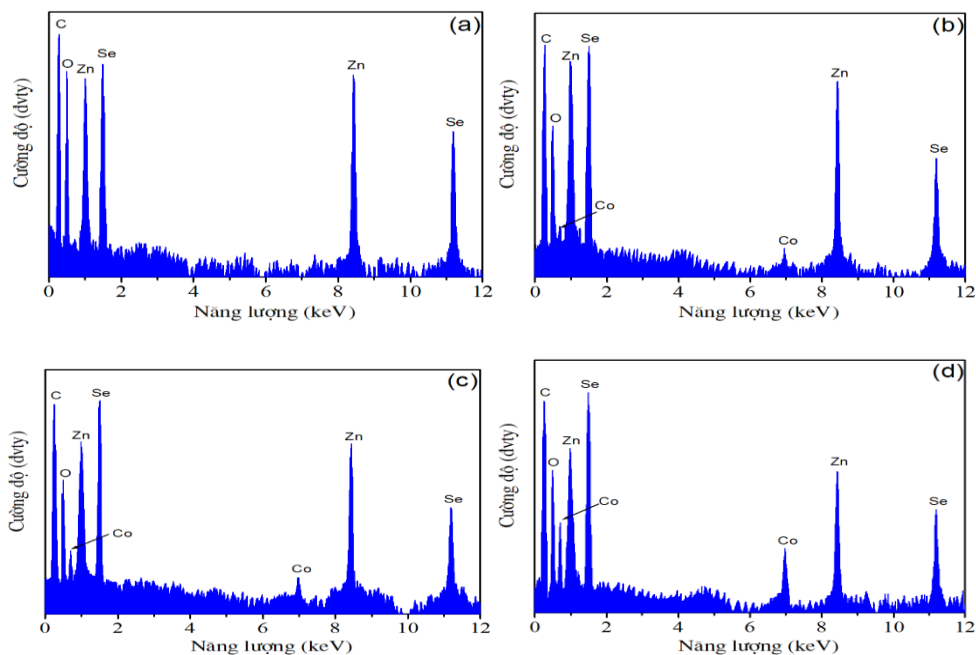
Mẫu chế tạo	2θ (°)	a (Å)	D (nm)
ZnSe	27,04	5,71	5,4
ZnSe:Co1%	27,08	5,70	4,6
ZnSe:Co5%	27,10	5,69	4,1
ZnSe:Co10%	27,11	5,69	3,6

Bảng 2. Thành phần các nguyên tố có trong các mẫu

Mẫu	Zn (%)	Se (%)	Co (%)
ZnSe	52,64	47,36	-
ZnSe:Co1%	49,30	49,74	0,96
ZnSe:Co5%	48,70	47,20	4,10
ZnSe:Co10%	44,20	47,90	7,90

3.2. Nghiên cứu thành phần

Để xác định sự có mặt và tỉ lệ các nguyên tố có trong các mẫu, chúng tôi tiến hành đo phổ EDX của các mẫu, hình 2. Sự hiện diện của các nguyên tố Zn, Se, Co trong mẫu được thể hiện rõ với các đỉnh đặc trưng tại các năng lượng tương ứng. Sự có mặt của các nguyên tố C, O là kết quả tồn dư của ligand và dung môi chế tạo trên bề mặt các NC. Bảng 2 là kết quả giải tích thành phần của các mẫu. Giải tích phổ EDX của các NC ZnSe không pha tạp cho thấy thành phần hóa học của Zn là 52,64% còn thành phần hóa học của Se là 47,36%, chứng tỏ hoạt tính hóa học của Zn mạnh hơn của Se. Khi tăng nồng độ pha tạp Co thì tỷ lệ các ion Co chui vào được mạng nền ZnSe cũng tăng lên đồng thời tỷ lệ các ion Zn giảm đi thông qua quan sát trong bảng 2. Tuy nhiên giá trị thực tế của tỷ lệ nguyên tố Co/Zn luôn nhỏ hơn giá trị lý thuyết, chứng tỏ vẫn còn khá nhiều các ion Co không thay thế được các ion Zn và bị loại bỏ trong quá trình làm sạch mẫu. Kết quả trong bảng 2 cho thấy khi nồng độ Co tăng thì nồng độ Zn giảm đi là một bằng chứng cho thấy các ion Co đã được pha tạp thành công vào mạng nền ZnSe.

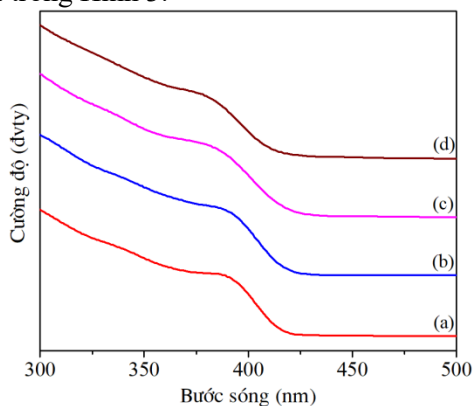


Hình 2. Phổ EDX của các NC ZnSe pha tạp Co với các nồng độ khác nhau: (a) ZnSe, (b) ZnSe:Co1%, (c) ZnSe:Co5%, (d) ZnSe:Co10%

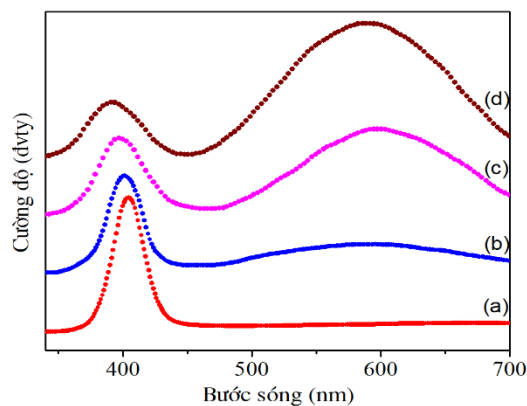
3.3. Tính chất quang

3.3.1. Tính chất hấp thụ

Phổ hấp thụ UV – Vis là một phương pháp hiệu quả để nghiên cứu ảnh hưởng của việc pha tạp chất lên tính chất quang học của các NC ZnSe. Phổ hấp thụ của các NC ZnS:Co²⁺ được minh họa trong Hình 3.



Hình 3. Phổ hấp thụ của các NC: (a) ZnSe, (b) ZnSe:Co1%, (c) ZnSe:Co5%, (d) ZnSe:Co10%



Hình 4. Phổ PL của các NC: (a) ZnSe, (b) ZnSe:Co1%, (c) ZnSe:Co5%, (d) ZnSe:Co10%

Với các NC ZnSe, đỉnh hấp thụ tại 390 nm (3,18 eV) được gọi là đỉnh hấp thụ exciton thứ nhất. Đỉnh này dịch về phía năng lượng cao khá nhiều so với đỉnh hấp thụ của bán dẫn khối ZnSe (2,75 eV) là do hiệu ứng giam giữ lượng tử. Đỉnh hấp thụ của các NC ZnSe pha tạp Co dịch chuyển về phía bước sóng ngắn hơn (dịch xanh) so với đỉnh hấp thụ của các NC ZnSe không pha tạp và sự dịch xanh càng rõ nét khi tăng nồng độ Co. Vị trí của đỉnh hấp thụ exciton có thể được sử dụng để xác định độ rộng vùng cấm quang của các NC. Phương pháp gần đúng khối lượng hiệu dụng cho phép tính toán kích thước của các NC theo năng lượng vùng cấm E_g của một NC có bán kính r [17], [18].

$$E_g(r) = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2r^2} \left[\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right] - \frac{1,8e^2}{\epsilon r} - 0,248E_{Ry}^* \quad (3)$$

Trong đó E_g là độ rộng vùng cấm của bán dẫn khối, số hạng thứ hai tương ứng với động năng của điện tử và lỗ trống, m_e và m_h là khối lượng hiệu dụng của điện tử và lỗ trống, m_0 là khối lượng electron, ϵ là hằng số điện môi của vật liệu ZnSe dạng khối, số hạng thứ ba xuất hiện do tương tác Coulomb giữa điện tử và lỗ trống, số hạng thứ tư xuất hiện bởi che phủ không gian giữa điện tử và lỗ trống, số hạng này tương đối nhỏ so với hai số hạng trên. E_{Ry}^* (meV) là hệ số Rydberg hiệu dụng [18].

$$E_{Ry}^* = 13605,8 \frac{1}{\epsilon^2} \left(\frac{m_o}{m_e} + \frac{m_o}{m_h} \right)^{-1} \quad (4)$$

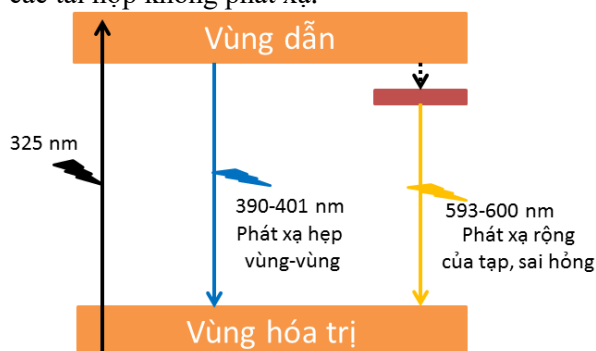
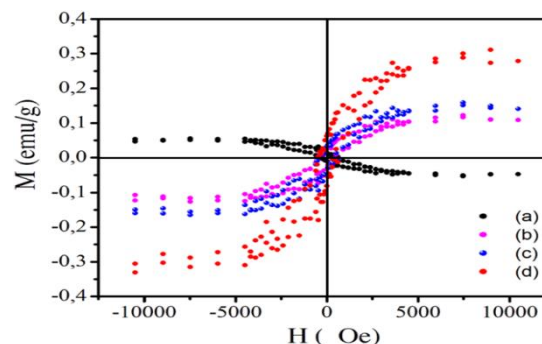
Với ZnSe, $m_e = 0,13 m_0$, $m_h = 0,57 m_0$, $\epsilon = 8,76$ [19]. Từ các giá trị này, kích thước và độ rộng vùng cấm của các NC ZnSe được xác định và cho bởi bảng 3. Từ vị trí đỉnh hấp thụ, áp dụng các công thức (3) và (4), kích thước của các NC ZnSe và ZnSe pha tạp Co được xác định và cho bởi bảng 3. Có thể thấy kích thước của các NC ZnSe pha tạp Co giảm khi tăng nồng độ Co, việc giảm kích thước hạt gây nên sự dịch xanh của cả phổ hấp thụ và huỳnh quang. Rất có thể với nồng độ Co tăng lên, lượng ligand OA và TOP được sử dụng nhiều hơn, các ligand này là tác nhân ức chế sự phát triển của các NC. Các xu hướng của sự thay đổi năng lượng vùng cấm và kích thước hạt của các NC ZnSe khi được pha tạp Co trong nghiên cứu của chúng tôi cũng tương tự như một số nghiên cứu được báo cáo trước đó [20], [21] về các NC ZnO:Co.

Bảng 3. *Đỉnh hấp thụ, độ rộng vùng cấm, kích thước các hạt, đỉnh huỳnh quang của các NC ZnSe pha tạp Co với các nồng độ khác nhau*

Mẫu chế tạo	Đỉnh hấp thụ (nm)	E_g (eV)	Đỉnh huỳnh quang (nm)	Kích thước hạt (nm)
ZnSe	390	3,18	401	4,7
ZnSe:Co1%	387	3,20	399	4,3
ZnSe:Co5%	384	3,23	396	4,0
ZnSe:Co10%	379	3,27	390	3,8

3.3.2. Tính chất phát quang

Sự phát quang (PL) là một trong những các tính chất vật lý quan trọng của các hạt nano ZnSe và phụ thuộc vào điều kiện tổng hợp, hình dạng, kích thước, các trạng thái bề mặt và sai hỏng mạng. PL của các hạt nano ZnSe và ZnSe pha tạp Co được đo ở nhiệt độ phòng, dưới bước sóng kích 325 nm để nghiên cứu thêm về các đặc tính quang học của các mẫu (Hình 4). Với các NC ZnSe, có thể quan sát thấy đỉnh cực đại rõ nét tại bước sóng 401 nm. Đỉnh phát xạ này là do tái hợp của điện tử ở vùng dẫn với lỗ trống ở vùng hoá trị của ZnSe, hay còn được gọi là tái hợp vùng-vùng. Vị trí của đỉnh phát xạ này phụ thuộc vào kích thước của các NC ZnSe, còn hình dáng và độ rộng của nó phụ thuộc vào hình dạng và sự phân bố kích thước của các NC ZnSe. Gần như không quan sát thấy phát xạ phía bước sóng dài đối với phổ PL của các NC ZnSe (phát xạ liên quan đến các trạng thái bề mặt), điều này chứng tỏ bề mặt của các NC ZnSe được thụ động hoá tốt bởi các ligand như OA và TOP. Với các NC ZnSe pha tạp Co với các nồng độ 1, 5 và 10%, đỉnh phát xạ vùng-vùng của các NC pha tạp dịch xanh so với các NC ZnSe không pha tạp. Vị trí các đỉnh tại các bước sóng 399, 396 và 390 nm tương ứng với các NC ZnSe pha tạp Co với các nồng độ lần lượt 1, 5, 10%. Theo H. Tang et al sự dịch xanh của các đỉnh phát xạ trên là do các điện tích dương của ion Co^{2+} ở các vị trí khuyết tật đã can thiệp vào các quá trình bức xạ [22]. Có thể nhận thấy cường độ các đỉnh phát xạ này giảm khi tăng nồng độ Co, hiện tượng này được giải thích là do khi tăng nồng độ Co, sự thay thế của các ion Co cho ion Zn nhiều hơn, dẫn đến tăng cường các sai hỏng mạng tinh thể, xuất hiện nhiều các bẫy hạt tải, dẫn đến tăng cường các tái hợp không phát xạ.

**Hình 5.** *Sơ đồ vùng năng lượng và các cơ chế phát xạ của các NC ZnSe pha tạp Co***Hình 6.** *Đường cong từ trễ của các NC: (a) ZnSe, (b) ZnSe:Co1%, (c) ZnSe:Co5%, (d) ZnSe:Co10%*

Bên cạnh đỉnh phát xạ vùng-vùng phía bước sóng ngắn, các NC ZnSe pha tạp Co còn xuất hiện một đỉnh phát xạ rộng phía bước sóng dài tại bước sóng khoảng 600 nm. Đỉnh phát xạ này có thể là phát xạ gây bởi các trạng thái bề mặt, sai hỏng mạng tinh thể hay phát xạ của tạp chất. Wu et al cho rằng các đỉnh phát xạ này là sự tái hợp của một điện tử từ vùng dẫn với một lỗ trống bị mắc kẹt ở vùng hoá trị (do các khoảng trống oxy gây nên) [23]. Điều thú vị là đỉnh phát xạ này có cường độ tăng lên khi nồng độ pha tạp ngày càng tăng của Co^{2+} . Kết quả này một lần nữa chứng tỏ các ion Co đã đi vào được mạng nền ZnSe và thay thế vị trí của các ion Zn. Giảm độ

mức năng lượng của Co pha tạp trong các NC ZnSe được mô tả trong Hình 5. Hình này giải thích cơ chế phát xạ của các tinh thể nano ZnSe được pha tạp Co và hỗ trợ thảo luận ở trên.

3.4. Tính chất từ

Tính chất từ của các NC ZnSe pha tạp Co với nồng độ thay đổi từ 0-10% tại nhiệt độ phòng (300 K) được khảo sát bằng phép đo đường cong từ trễ $M(H)$, hình 6. Các tính chất từ tính của vật liệu bán dẫn từ pha loãng tại nhiệt độ phòng là rất quan trọng đối với nhiều ứng dụng thực tế. Hình 6 cho thấy tất cả các mẫu đều có tính chất sắt từ ngoại trừ mẫu tinh khiết ZnSe. Sự tồn tại của tính chất nghịch từ đối với mẫu ZnSe cũng tương tự như ZnO nguyên chất cũng được đề cập đến trong tài liệu [20]. Sự pha tạp Co trong các NC ZnSe làm thay đổi mạnh mẽ từ tính của các mẫu. Các moment từ đạt đến trạng thái bão hòa khi $H > 6$ kOe. Khi tăng nồng độ pha tạp Co, giá trị mômen từ (emu/g) có sự gia tăng. Các giá trị từ hóa bão hòa quan sát được đối với các NC ZnSe pha tạp Co nồng độ 1, 5 và 10% tương ứng là 0,13, 0,17 và 0,32 emu/g. Từ tính của các NC ZnSe pha tạp Co được giải thích dựa trên tương tác trao đổi giữa các ion Co^{2+} và mạng nền. Lớp vỏ 3d của Co được lấp đầy 1 nửa có thể đóng góp vào liên kết sp^3 và thay thế vị trí của ion Zn, điều này sẽ phát sinh spin cục bộ trong các bán dẫn từ pha loãng nhóm A_2B_6 [24]. Co trong các hợp chất bán dẫn nhóm A_2B_6 có hóa trị hai, điều này dẫn đến cấu hình spin cao d^5 , đặc trưng bởi $S=5/2$ và $g=2$. Các tác giả [25] đã giải thích sự tồn tại tính chất sắt từ trong các NC CdS:Mn có được là do sự giảm đáng kể nồng độ lỗ trống của chất bán dẫn, theo chúng tôi sự giải thích này cũng được áp dụng với các NC ZnSe pha tạp Co. Tuy nhiên, một giả thiết khác có thể xảy ra là từ tính của các NC ZnSe pha tạp Co có nguyên nhân từ các đám co cụm của Co.

Một số tác giả quan sát thấy rằng, các NC oxit kim loại, chẳng hạn như CeO_2 , Al_2O_3 , ZnO , In_2O_3 và SnO_2 , thể hiện tính sắt từ ở nhiệt độ phòng là do sự tương tác trao đổi giữa các mômen spin cục bộ tạo ra từ các khoảng trống oxy trên bề mặt của các hạt nano [19], [21]. Những thay đổi trong vòng lặp M-H có thể được giải thích trên cơ sở đóng góp từ tính định hướng của tương tác trao đổi mạnh trong cặp d-d với các ion Co. Sự gia tăng nồng độ pha tạp Co làm tăng trạng thái tuyến tính của vòng lặp M-H. Nó chỉ ra rằng tương tác siêu trao đổi Co-Co chiếm ưu thế ở nồng độ pha tạp Co cao hơn [26].

4. Kết luận

Các NC ZnSe pha tạp Co với nồng độ thay đổi từ 0-10% được chế tạo có cấu trúc ZB và kích thước từ 3-5 nm. Sự pha tạp Co vào mạng nền ZnSe không làm thay đổi cấu trúc mạng nền nhưng làm giảm hàng số mạng tinh thể và kích thước hạt khi tăng nồng độ Co. Hàng số mạng tinh thể giảm do sự thay thế nhiều hơn của các ion Co^{2+} có bán kính nhỏ hơn ($0,72 \text{ \AA}$) cho các ion Zn^{2+} có bán kính lớn hơn ($0,74 \text{ \AA}$). Kích thước các NC ZnSe:Co giảm khi tăng nồng độ Co được giải thích do việc tăng nồng độ ligand OA và TOP trong quá trình chế tạo. Việc giảm kích thước của các NC ZnSe:Co cũng gây nên sự dịch xanh của đỉnh hấp thụ và huỳnh quang từ 3-11 nm khi nồng độ Co tăng từ 1-10%. Phổ PL của các NC ZnSe pha tạp Co quan sát thấy 2 đỉnh tại bước sóng ngắn (khoảng 401-390 nm) và bước sóng dài (khoảng 593-600 nm) tương ứng với nồng độ Co thay đổi từ 1-10%, đồng thời cường độ phát xạ phía bước sóng ngắn giảm và cường độ phát xạ phía bước sóng dài tăng. Nguyên nhân của hiện tượng này được giải thích do khi tăng nồng độ Co, sự thay thế của các ion Co cho ion Zn nhiều hơn, dẫn đến tăng cường các sai hỏng mạng tinh thể, xuất hiện nhiều các bẫy hạt tải, dẫn đến tăng cường các tái hợp không phát xạ. Các NC ZnSe có tính nghịch từ trong khi các NC ZnSe pha tạp Co có tính sắt từ yếu. Các giá trị từ hóa bão hòa đối với các NC ZnSe pha tạp Co nồng độ 1, 5 và 10% tương ứng là 0,13, 0,17 và 0,32 emu/g. Từ tính của các NC ZnSe pha tạp Co có nguyên nhân do tương tác trao đổi giữa các ion Co^{2+} và mạng nền hoặc từ các đám co cụm của Co.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ kinh phí từ Bộ Giáo dục và Đào tạo trong đề tài mã số B2022-TTB-03.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/REFERENCES

- [1] S. B. Singh, M. V. Limaye, S. K. Date, S. Gokhale, and S. K. Kulkarni, "Iron Substitution in CdSe Nanoparticles: Magnetic and Optical Properties," *Phys. Rev. B*, vol. 80, pp. 235421-235428, 2009.
- [2] H. T. Van, N. D. Vinh, N. X. Ca, N. T. Hien, N. T. Luyen, P. V. Do, and N. V. Khiem, "Effects of ligand and chemical affinity of S and Se precursors on the shape, structure and optical properties of ternary $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ alloy nanocrystals," *Mater. Lett.*, vol. 264, 2020, Art. no. 127387.
- [3] N. X. Ca, H. T. Van, P. V. Do, L. D. Thanh, P. M. Tan, N. X. Truong, V. T. K. Oanh, N. T. Binh, and N. T. Hien, "Influence of precursor ratio and dopant concentration on the structure and optical properties of Cu-doped ZnCdSe-alloyed quantum dots," *RSC Adv.*, vol. 10, 2020, Art. no. 25618.
- [4] S. Das and K. C. Mandal, "Optical downconversion in rare earth (Tb^{3+} and Yb^{3+}) doped CdS nanocrystals," *Materials Letters*, vol. 66, pp. 46–49, 2012.
- [5] K. Senthilkumar, T. Kalaivani, S. Kanagesan, and V. Balasubramanian, "Synthesis and characterization studies of ZnSe quantum dots," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 23, pp. 2048–2052, 2012.
- [6] Z. Yang, Q. Wu, X. Zhou, F. Cao, X. Yang, J. Zhang, and W. Li, "A seed-mediated and double shell strategy to realize large-size ZnSe/ZnS/ZnS quantum dots for high color purity blue light-emitting diodes," *Nanoscale*, vol. 13, pp. 4562–4568, 2021.
- [7] U. B. Memon, U. Chatterjee, M. N. Gandhi, S. Tiwari, and S. P. Duttgupta, "Synthesis of ZnSe Quantum Dots with Stoichiometric Ratio Difference and Study of its Optoelectronic Property," *Procedia Materials Science*, vol. 5, pp. 1027–1033, 2014.
- [8] F. Baum, M. F. Silva, G. Linden, D. Feijo, E. S. Rieder, and M. J. L. Santos, "Growth dynamics of zinc selenide quantum dots: the role of oleic acid concentration and synthesis temperature on driving optical properties," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 21, 2019, Art. no. 42.
- [9] N. T. Hien, P. M. Tan, H. T. Van, V. T. K. Lien, P. V. Do, P. N. Loan, N. T. Kien, N. T. Luyen, and N. X. Ca, "Photoluminescence properties of Cu-doped CdTeSe alloyed quantum dots versus laser excitation power and temperature," *Journal of Luminescence*, vol. 218, 2020, Art. no. 116838.
- [10] N. X. Ca, N. T. Hien, P. N. Loan, P. M. Tan, U. T. D. Thuy, T. L. Phan, and Q. B. Nguyen, "Optical and Ferromagnetic Properties of Ni-Doped CdTeSe Quantum Dots," *Journal of Electronic Materials*, vol. 48, pp. 2593–2599, 2019.
- [11] N. A. Hamizi, F. Aplop, H. Y. Haw, A. N. Sabri, A. Y. Y. Wern, N. N. Shapril, and M. R. Johan, "Tunable optical properties of Mn-doped CdSe quantum dots synthesized via inverse micelle technique," *Optical Materials Express*, vol. 6, pp. 2915–2924, 2016.
- [12] H. T. Van, N. D. Vinh, P. M. Tan, Thuy U. T. D, N. X. Ca, and N. T. Hien, "Synthesis and optical properties of tunable dual emission copper doped $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ alloy nanocrystals," *Optical Materials*, vol. 97, 2019, Art. no. 109392.
- [13] A. Ganguly and S. S. Nath, "Mn-doped CdS quantum dots as sensitizers in solar cells," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 255, 2020, Art. no. 114532.
- [14] F. Ibraheem, M. A. Mahdy, E. A. Mahmoud, J. E. Ortega, C. Rogero, I. A. Mahdy, and A. Sayed, "Tuning Paramagnetic effect of Co-Doped CdS diluted magnetic semiconductor quantum dots," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 834, 2020, Art. no. 155196.
- [15] J. K. Salem, T. M. Hammad, S. Kuhn, M. A. Draaz, N. K. Hejazy, and R. Hempelmann, "Structural and optical properties of Co-doped ZnS nanoparticles synthesized by a capping agent," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 25, pp. 2177–2182, 2014.
- [16] L. Arda, "The effects of Tb doped ZnO nanorod: An EPR study," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 475, pp. 493–501, 2019.
- [17] A. Sundaresan, R. Bhargavi, N. Rangarajan, U. Siddesh, and C. N. R. Rao, "Ferromagnetism as a universal feature of nanoparticles of the otherwise nonmagnetic oxide," *Phys. Rev. B*, vol. 74, 2006, Art. no. 161306.
- [18] S. Sapra and D. D. Sarma, "Evolution of the electronic structure with size in II-VI semiconductor nanocrystals," *Phys. Rev. B*, vol. 69, 2004, Art. no. 125304.

-
- [19] A. Rubio-Ponce, D. Olguín, and I. Hernández, "Calculation of the effective masses of II-VI semiconductor compounds" *Superficies y Vacío*, vol. 16, pp. 26-28, 2003.
- [20] L. Liu, L. Yang, P. Yunti, D. Xiao, and J. Zhu, "Optical properties of water-soluble Co^{2+} :ZnS semiconductor nanocrystals synthesized by a hydrothermal process," *Mater. Lett.*, vol. 66, pp. 121–124, 2012.
- [21] S. Sambasivam, D. P. Joseph, J. G. Lin, and C. Venkateswaran, "Doping induced magnetism in Co–ZnS nanoparticles," *J. Solid State Chem.*, vol. 182, pp. 2598–2601, 2009.
- [22] H. Tang, G. Xu, L. Weng, L. Pan, and L. Wang, "Luminescence and photophysical properties of colloidal ZnS nanoparticles," *Acta Mater.*, vol. 52, 2004, Art. no. 1489.
- [23] D. Wu, Z. Huang, G. Yin, Y. Yao, X. Liao, D. Han, X. Huang, and J. Gu, "Preparation, structure and properties of Mn-doped ZnO rod arrays," *CrystEngComm*, vol. 12, pp. 192-198, 2010.
- [24] N. Djaja, D. Montja, and R. Saleh, "The Effect of Co Incorporation into ZnO Nanoparticles," *Advances in Materials Physics and Chemistry*, vol. 3, pp. 33-41, 2013.
- [25] M. Ivill, S. J. Pearton, S. Rawal, L. Leu, P. Sadik. R. Das, A. F. Hebard, M. Chisholm, J. D. Budai, and D. P. Norton, "Structure and magnetism of cobalt-doped ZnO thin films," *New Journal of Physics*, vol. 10, 2008, Art. no. 065002.
- [26] K. C. Barick, M. Aslam, V. P. David, and D. Bahadur, "Self-Aggregation and Assembly of Size-Tunable Transition Metal Doped ZnO Nanocrystals," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, pp. 15163–15170, 2008.