

CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC, TÍNH CHẤT QUANG CỦA CÁC NANO TINH THỂ CdS PHA TẠP Ni

Nguyễn Xuân Ca¹, Nguyễn Thị Hiền^{*1}, Nguyễn Thị Luyến¹, Phạm Trường Thọ¹,
Phạm Minh Tân², Vương Thị Kim Oanh³, Phan Văn Độ⁴

¹Trường Đại học Khoa học - ĐH Thái Nguyên,

²Trường Đại học Kỹ thuật Công nghiệp – ĐH Thái Nguyên,

³Viện Khoa học Vật liệu - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam,

⁴Trường Đại học Thủy lợi Hà Nội

TÓM TẮT

Các nano tinh thể CdS và CdS pha tạp Ni (CdS:Ni) với các nồng độ 1, 5, 10 và 20% đã được chế tạo bằng phương pháp hóa ướt trong dung môi không liên kết ODE. Kết quả chụp ảnh TEM cho thấy các nano tinh thể CdS và CdS:Ni có hình dạng tựa cầu, kích thước khoảng 6 nm và gần như không thay đổi khi thay đổi nồng độ pha tạp Ni. Kết quả từ giản đồ nhiễu xạ tia X cho thấy các nano tinh thể CdS:Ni với nồng độ thay đổi đều có cấu trúc Zinblende và không thay đổi so với cấu trúc tinh thể của các nano tinh thể CdS không pha tạp. Kết quả phân tích phổ tán sắc năng lượng EDX cho thấy có sự tồn tại của các nguyên tố Cd, S và Ni trong các nano tinh thể CdS:Ni. Phổ tán xạ Raman cho thấy các đỉnh 1LO và 2LO của các nano tinh thể CdS:Ni dịch đỏ nhẹ so với các nano tinh thể CdS, đây có thể là kết quả đóng góp của giam giữ phonon quang. Phổ huỳnh quang của các nano tinh thể CdS và CdS:Ni (1-20%) có đỉnh phát xạ thay đổi trong khoảng 474 - 483 nm. Đỉnh hấp thụ của các nano tinh thể CdS:Ni dịch đỏ so với đỉnh hấp thụ của các nano tinh thể CdS và có độ rộng vùng cấm nằm trong khoảng 2,62 - 2,72 eV chứng tỏ Ni đã vào được trong mạng nền tinh thể CdS.

Từ khóa: nano tinh thể, pha tạp, CdS, tính chất quang.

MỞ ĐẦU

Vật liệu nano có các tính chất điện và quang thú vị phụ thuộc vào kích thước, hình dạng và thành phần. Các tính chất đặc biệt này đã thu hút được sự quan tâm của các nhà khoa học cho cả các nghiên cứu cơ bản và triển khai ứng dụng. Trong vài thập niên gần đây, các nano tinh thể (NC) bán dẫn thường được pha tạp thêm các kim loại chuyển tiếp để tạo ra vật liệu mới, tồn tại đồng thời hai tính chất điện tử và quang. Vật liệu mới này được gọi tên là bán dẫn từ pha loãng [1]. Yếu tố quan trọng nhất quyết định các tính chất vật lý của các NC bán dẫn pha tạp là sự pha tạp phải đồng đều [2]. Nhiều NC bán dẫn pha tạp kim loại chuyển tiếp (KLCT) đã được quan tâm như CdS:Mn [3], CdSe:Cu [4], ZnSe:Eu [5]... Các NC bán dẫn pha tạp KLCT có nhiều tính chất thú vị và ưu điểm nổi bật so với các NC bán dẫn không pha tạp. Khi pha tạp các KLCT vào các NC bán dẫn sẽ tạo ra

các mức năng lượng nằm trong vùng cấm, làm thay đổi đáng kể bước sóng phát xạ mà không cần thay đổi kích thước, hình dạng hay tạo ra các cấu trúc nano phức tạp. Sự khác nhau nhiều giữa năng lượng hấp thụ của nền và phát xạ tạp chất sẽ làm giảm sự tái hấp thụ của nền đối với phát xạ tạp, làm tăng cường hiệu suất lượng tử. Các NC bán dẫn pha tạp cũng hấp dẫn hơn so với các NC nền do phát xạ của tạp chất cũng có sự ổn định quang và nhiệt tốt hơn trong nhiều môi trường khác nhau. Một tính chất thú vị nữa là các NC bán dẫn pha tạp Mn, Cu hay Ni có thời gian sống tăng lên rất nhiều so với các NC bán dẫn không pha tạp [6-8], ưu điểm này làm cho các NC bán dẫn pha tạp KLCT có nhiều tiềm năng ứng dụng hơn trong các lĩnh vực quang điện tử [9,10], quang điện [11] và đánh dấu sinh học [12].

CdS là một hợp chất bán dẫn quan trọng trong nhóm A₂B₆ với các tính chất vật lý thú vị và có độ rộng vùng cấm là 2,45 eV [13]. Các nano tinh thể (NCs) CdS có khả năng phát xạ

* Email: hiennt@tnus.edu.vn

trong vùng tử ngoại gần và một phần ánh sáng nhìn thấy nên có thể ứng dụng trong lĩnh vực quang xúc tác [14], năng lượng mặt trời, đánh dấu sinh học, dẫn sóng và dẫn quang [7, 10, 12]. Các NC bán dẫn CdS pha tạp các KLCT như Cu, Co, Mn, Ag... đã thu hút được nhiều nghiên cứu trong những năm gần đây. Các NC CdS pha tạp Mn đã xuất hiện đỉnh phát xạ mới do chuyển mức năng lượng d-d của Mn [15]. Chauhan và các cộng sự [16] đã chế tạo các NC CdS pha tạp Fe và nhận thấy đỉnh hấp thụ của các NC CdS:Fe dịch về phía bước sóng ngắn hơn khi tăng nồng độ Fe. Các NC CdS:Fe có hoạt tính quang xúc tác tốt hơn với xanh methylene khi được chiếu bằng ánh sáng khả kiến. Ma và các đồng nghiệp [17] đã nghiên cứu và cho thấy đỉnh Raman của các NC CdS được tăng cường khi tăng cường nồng độ Ag. Tuy nhiên không có nhiều nghiên cứu về các NC CdS pha tạp Ni. Trong bài báo này, chúng tôi chế tạo các NC CdS và CdS pha tạp Ni (CdS:Ni) với các nồng độ 1, 5, 10 và 20%, đồng thời nghiên cứu cấu trúc và các tính chất quang của chúng.

THỰC NGHIỆM

Hóa chất

Các hóa chất của Aldrich dùng để chế tạo các NC bao gồm: bột CdO (99,99%), bột S (99,98%), 1-octadecene (ODE, 90%), axit oleic (OA, 90%), muối Nickel(II) acetate ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, 98%). Các hóa chất dùng để làm sạch và phân tán các NC là *isopropanol* (98%) và toluene (97%) được mua từ các công ty của Trung Quốc. Tất cả các phản ứng hóa học xảy ra được thực hiện trong môi trường khí Ar (99,995%) siêu sạch để chống sự oxy hóa.

Chế tạo các nano tinh thể CdS và CdS:Ni

Hòa 0,128 g CdO với 45 ml ODE và 2 ml OA, khuấy hỗn hợp trên ở nhiệt độ 180°C trong thời gian 1.5 giờ ta thu được dung dịch 1 chứa các ion Cd^{2+} . Hòa 0,032 g S trong 10 ml ODE, khuấy trộn hỗn hợp trên ở nhiệt độ 100 °C trong thời gian 1 giờ, sau khi S tan hết

ta thu được dung dịch 2 chứa các ion S^{2-} . Bơm nhanh dung dịch 2 vào dung dịch 1 tại nhiệt độ 240°C trong điều kiện khuấy trộn và giữ phản ứng trong thời gian 15 phút, ta thu được dung dịch chứa các NC CdS.

Hòa $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ trong 10 ml ODE, khuấy trộn hỗn hợp trên ở nhiệt độ 100°C trong thời gian 45 phút ta thu được dung dịch 3 chứa các ion Ni^{2+} . Khối lượng muối $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ được xác định tùy thuộc vào nồng độ % của Ni. Trộn dung dịch 3 vào dung dịch 2 rồi bơm nhanh vào dung dịch 1 tại nhiệt độ 280 °C trong điều kiện khuấy trộn và giữ phản ứng trong thời gian 1 giờ, ta thu được dung dịch chứa các NC CdS:Ni. Các NC CdS:Ni được chế tạo ở nhiệt độ cao hơn và thời gian dài hơn các NC CdS với mục đích để Ni có thể chui vào trong mạng nền của CdS.

Các phương pháp khảo sát cấu trúc và đặc trưng quang

Hình dạng và kích thước của các NC được khảo sát bằng phương pháp chụp ảnh hiển vi điện tử truyền qua (Jeol JEM 1010). Phổ hấp thụ quang được đo bằng máy Jasco 670 (Varian). Phổ quang huỳnh quang và tán xạ Raman được đo bằng máy LABRAM-HR800 (Horriba, Jobin Yvon) với bước sóng kích thích 325 nm của đèn laser He-Cd. Cấu trúc tinh thể của các NC được khảo sát bằng máy nhiễu xạ tia X (SIEMENS D-5005).

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Đầu tiên chúng tôi tiến hành đo giản đồ nhiễu xạ tia X nhằm phân tích định tính pha tinh thể và nghiên cứu cấu trúc của các pha tinh thể của các NC CdS và CdS pha tạp Ni. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các NC CdS và CdS pha tạp Ni được quan sát trên hình 1a. Từ giản đồ nhiễu xạ tia X ta nhận thấy các đỉnh nhiễu xạ được mở rộng chứng tỏ các NC CdS và CdS pha tạp Ni có kích thước khá nhỏ [18]. Kết quả quan sát trên hình 1a cho thấy tất cả các mẫu CdS và CdS pha tạp Ni với các nồng độ khác nhau đều xuất hiện 3 đỉnh nhiễu xạ với các chỉ số Miller: (311), (220) và (111) phù

hợp với cấu trúc tinh thể lập phương (cubic) kiểu ZB, nhóm đối xứng không gian làm $F43m$. Kết quả này chứng tỏ sự pha tạp Ni vào CdS không làm thay đổi cấu trúc của mạng nền. Ngoài các vạch nhiễu xạ đặc trưng cho pha tinh thể lập phương kiểu ZB, chúng ta không quan sát thấy bất kỳ vạch nhiễu xạ nào khác trên toàn bộ giản đồ. Điều này chứng tỏ trong các mẫu đã chế tạo không tồn tại các pha thứ cấp. Hằng số mạng của các NC CdS và CdS pha tạp Ni được xác định từ

$$\text{biểu thức: } a = \frac{d}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (1), \text{ trong đó } a$$

là hằng số mạng và h, k, l là các chỉ số Miller và d là khoảng cách giữa các mặt phẳng mạng (h, k, l).

Tuy nhiên khi nồng độ pha tạp Ni tăng, các đỉnh nhiễu xạ của các NC CdS:Ni đều dịch nhẹ về phía góc 2 θ lớn hơn. Nguyên nhân của sự dịch chuyển này là do bán kính ion của Ni^{2+} nhỏ hơn của ion Cd^{2+} , phù hợp với sự thay thế nhiều hơn của ion Ni^{2+} vào các vị trí của ion Cd^{2+} [18]. Kích thước của các NC CdS và CdS:Ni được xác định thông qua giản đồ nhiễu xạ tia X bằng việc sử dụng công thức

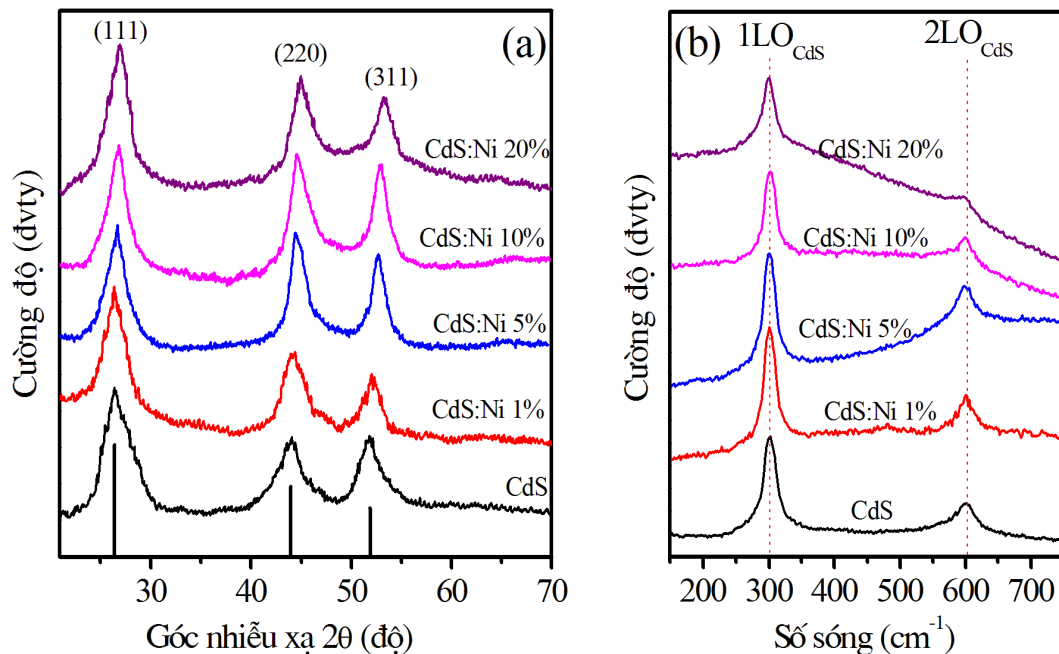
$$\text{Scherrer: } D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2), \text{ trong đó, } D \text{ là}$$

đường kính của hạt, K là hằng số và bằng 0,94, λ là bước sóng của tia X, β là độ rộng bán phổ và θ là góc nhiễu xạ. Kích thước của các NC CdS và CdS:Ni với các nồng độ 1, 5, 10 và 20% được cho trong bảng 1, chứng tỏ sự pha tạp Ni không là nguyên nhân làm thay đổi kích thước của các NC CdS. Kích thước của các NC CdS và CdS:Ni khác nhau là do quy trình chế tạo và sai số của quá trình làm khớp giản đồ nhiễu xạ tia X.

Hình 1b là phổ tán xạ Raman của các NC CdS và CdS pha tạp Ni được đo tại nhiệt độ phòng. Với các NC CdS ta quan sát thấy 2 đỉnh 1LO và 2LO tại các số sóng tương ứng 300 và 600 cm^{-1} . Đỉnh 1LO của các NC CdS dịch về phía số sóng nhỏ hơn so với bán dẫn khối CdS (tại số sóng 310 cm^{-1}) do hiệu ứng giam giữ lượng tử [19]. Khi nồng độ Ni tăng, đỉnh 1LO và 2LO của các NC CdS pha tạp Ni dịch nhẹ về phía số sóng nhỏ hơn so với các NC CdS do bán kính của ion Ni^{2+} nhỏ hơn so với ion Cd^{2+} ($\text{Ni}^{2+}=0,62 \text{ \AA}$, $\text{Cd}^{2+}=0,97 \text{ \AA}$ [18, 20]). Cường độ tương tác exciton-phonon được xác định bởi độ lớn của tỷ số cường độ giữa các mode 2LO trên 1LO (I_{2LO}/I_{1LO}) [20]. Kết quả quan sát trên hình 1b cho thấy tương tác exciton-phonon trong các NC CdS pha tạp Ni giảm nhẹ khi nồng độ ion Ni^{2+} tăng.

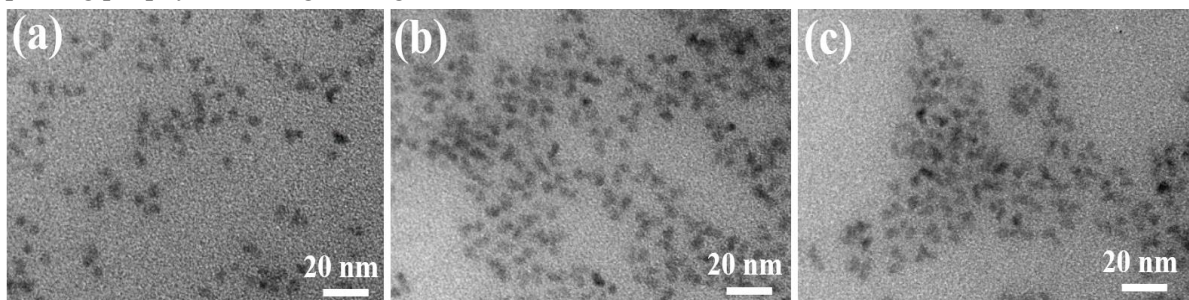
Bảng 1. Các tham số cấu trúc của các NC CdS và CdS:Ni với các nồng độ Ni khác nhau

Mẫu	Góc 2 θ (311)	Hằng số mạng (Å)	Đường kính hạt (nm)
CdS	26,367	5,867	5,78
CdS:Ni 1%	26,401	5,852	6,23
CdS:Ni 5%	26,683	5,847	5,89
CdS:Ni 10%	26,817	5,836	5,62
CdS:Ni 20%	27,074	5,81	6,15



Hình 1. (a) Giản đồ nhiễu xạ tia X và (b) Phổ tán xạ Raman của các NC CdS và CdS:Ni

Để quan sát hình dạng và xác định kích thước của các NC CdS và CdS:Ni, chúng tôi tiến hành chụp ảnh TEM của một số mẫu đại diện là CdS, CdS:Ni 5% và CdS:Ni 20%. Từ Hình 2 nhận thấy các NC CdS có dạng tựa cầu, phân bố hạt đồng đều và có kích thước trung bình khoảng 6 nm. Với các NC CdS:Ni thì hình dạng và kích thước của chúng gần như không thay đổi so với các NC CdS tuy nhiên khi nồng độ Ni tăng thì các NC CdS:Ni có hiện tượng dính lại với nhau. Nguyên nhân của hiện tượng kết dính này có thể là do trong quá trình chế tạo, các NC CdS:Ni có sử dụng TOP – đây là một hóa chất gắn kết rất mạnh với các NC và rất khó để làm sạch bằng phương pháp ly tâm thông thường.



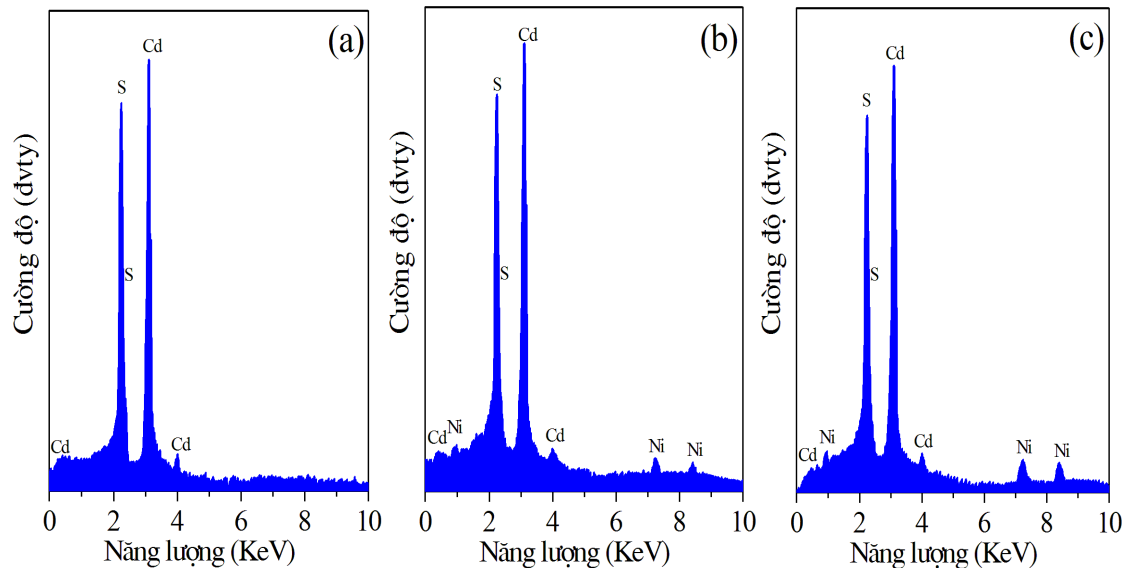
Hình 2. Ảnh TEM của các NC: (a) CdS, (b) CdS:Ni 5% và (c) CdS:Ni 20%.

Bảng 2. Tỷ lệ % về khối lượng và số mol của các nguyên tố có trong các NC CdS và CdS:Ni

Mẫu	% khối lượng			% số mol		
	Cd	S	Ni	Cd	S	Ni
CdS	76,85	23,15	0	48,65	51,35	0
CdS:Ni 5 %	76,05	22,45	1,5	48,26	49,93	1,81
CdS:Ni 20 %	73,53	21,67	4,8	46,35	47,87	5,78

Nhằm xác định thành phần và tỉ lệ các chất có trong các NC CdS và CdS:Ni chúng tôi tiến hành đo phổ EDX của chúng, kết quả quan sát trong hình 3. Từ hình 3a ta thấy với mẫu CdS thì Cd chiếm tỉ lệ 48,65% còn tỉ lệ của S là 51,35%, chứng tỏ hoạt tính hóa học của S mạnh hơn của Cd.

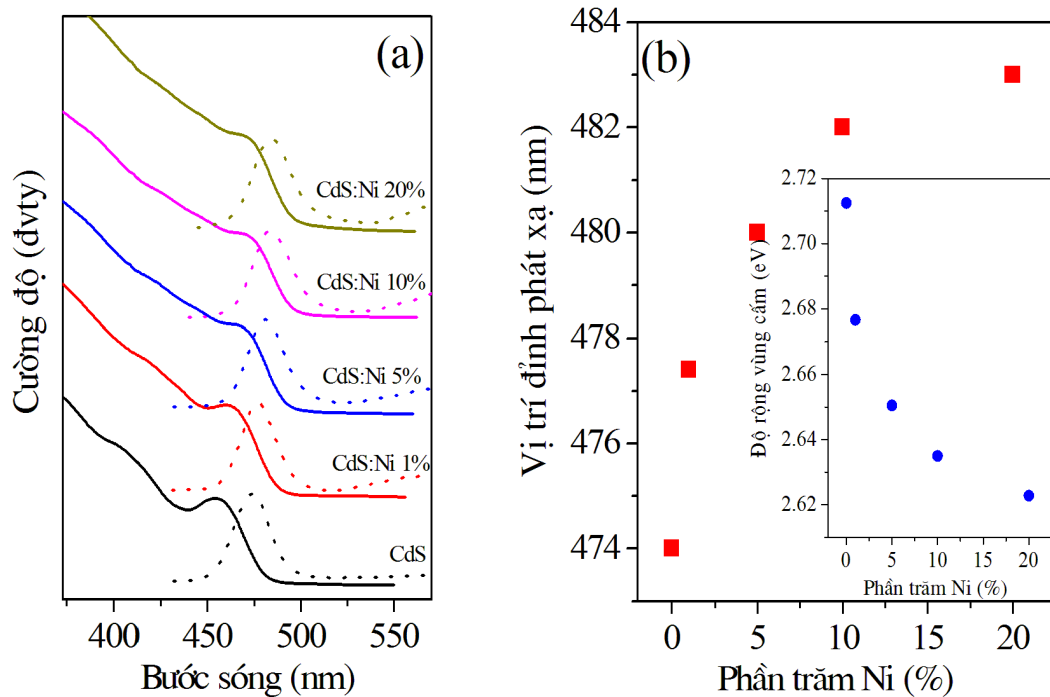
Với các mẫu CdS:Ni 5% và 20% (hình 3b, 3c) tỉ lệ của các nguyên tố Cd, S, Ni lần lượt là: 48,26%, 49,93%, 1,81% và 46,35%, 47,87%, 5,78%. Kết quả này chứng tỏ đã có sự thay thế của ion Ni cho ion Cd. Tuy nhiên các giá trị pha tạp Ni xác định được bằng phổ EDX nhỏ hơn các giá trị tính toán khi làm thực nghiệm. Cụ thể với các NC CdS:Ni 5% và 20% thì giá trị thực tế đo được chỉ là 3,75 % và 12,47%. Kết quả này được giải thích là do một số ion Ni đã không thay thế được Cd, các ion Ni này có thể nằm trên bề mặt của các NC hoặc trong dung dịch và đã bị loại bỏ trong quá trình li tâm. Kết quả chi tiết về % khối lượng và số mol của các nguyên tố có trong các NC CdS và CdS:Ni có thể quan sát trong bảng 2.



Hình 3. Phổ EDX của các NC: (a) CdS, (b) CdS:Ni 5% và (c) CdS:Ni 20%.

Để nghiên cứu ảnh hưởng của sự pha tạp Ni đến độ rộng vùng cấm và khả năng phát quang của các NC CdS:Ni, chúng tôi tiến hành đo phổ hấp thụ và quang huỳnh quang của chúng, kết quả được quan sát trên hình 4a. Phổ hấp thụ của các NC CdS với đỉnh hấp thụ exciton thứ nhất khá rõ nét tại bước sóng khoảng 455 nm tương đương với độ rộng vùng cấm $E_g \sim 2,72$ eV. Độ rộng vùng cấm của các NC CdS lớn hơn đáng kể so với độ rộng vùng cấm của bán dẫn khối CdS ($E_g \sim 2,45$ eV) do hiệu ứng kích thước [13]. Phổ PL của các NC CdS có đỉnh phát xạ ở bước sóng 474 nm và độ bán rộng khoảng 19 nm, chứng tỏ các NC CdS có phân bố kích thước hẹp. Với các NC CdS:Ni, khi nồng độ Ni tăng,

đỉnh PL và đỉnh hấp thụ exciton thứ nhất bị mở rộng và dịch nhẹ về phía bước sóng dài so với các NC CdS. Đỉnh PL của các NC CdS:Ni với các nồng độ 1, 5, 10, 20% lần lượt tại các bước sóng 477, 480, 480.4 và 484 nm. Đỉnh hấp thụ của các NC CdS:Ni dịch dần về phía bước sóng dài khi nồng độ Ni tăng chứng tỏ độ rộng vùng cấm của các NC CdS:Ni giảm khi tăng nồng độ pha tạp, tương tự các kết quả được quan sát bởi M. Thambidurai và các cộng sự [18]. Sự thay đổi vị trí đỉnh phát xạ và năng lượng vùng cấm của các NC CdS:Ni theo nồng độ Ni được quan sát trên hình 4b. Khi tăng nồng độ Ni, độ rộng vùng cấm của các NC CdS:Ni giảm được giải thích do độ rộng vùng cấm của NiS nhỏ hơn CdS [21].



Hình 4. (a) Phổ hấp thụ và huỳnh quang của các NC CdS và CdS:Ni, (b) Sự phụ thuộc của đỉnh phát xạ, hình bên trong biểu diễn sự thay đổi độ rộng vùng cấm của các NC CdS và CdS:Ni khi nồng độ Ni thay đổi

KẾT LUẬN

Chúng tôi đã chế tạo các NC CdS và CdS:Ni với các nồng độ 1, 5, 10 và 20% bằng phương pháp hóa ướt. Cấu trúc và hình dạng của các NC CdS và CdS:Ni đã được nghiên cứu qua giản đồ nhiễu xạ tia X và ảnh TEM. Kết quả phân tích cho thấy các NC CdS và CdS:Ni đều có cấu trúc Zinblende và hình dạng tựa cầu. Phân tích thành phần các nguyên tố bằng phổ EDX cho thấy hoạt tính hóa học của S mạnh hơn của Cd, các ion Ni^{2+} đã chui vào mạng tinh thể thay thế các ion Cd^{2+} với tỉ lệ nhỏ hơn so với tính toán lý thuyết. Đỉnh phổ tán xạ Raman, hấp thụ và huỳnh quang của các NC CdS:Ni đều dịch đỏ nhẹ so với các NC CdS không pha tạp. Kết quả này được giải thích do sự đóng góp của giam giữ phonon quang và xuất hiện mức tạp của Ni trong vùng cấm của các NC CdS.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia

(NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2017.350".

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. S. Singhal, A. Chawla, H. Gupta, R. Chandra (2010), "Influence of Cobalt Doping on the Physical Properties of $\text{Zn}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{S}$ Nanoparticles", *Nanoscale Res.Lett*, 5, pp.323.
2. P. V. Radovanovic, D. R. Gamelin (2001), "Electronic Absorption Spectroscopy of Cobalt Ions in Diluted Magnetic Semiconductor Quantum Dots: Demonstration of an Isocrystalline Core/Shell Synthetic Method", *J.Am.Chem.Soc*, 123, pp. 12207.
3. H. Ye, H. Wang, F. Zhao and B. Zeng (2017), "A one-pot hydrothermal synthesis of graphene/CdS:Mn photocatalyst for photoelectrochemical sensing of glutathione", *RSC Adv.*, 7, pp. 45792-45798.
4. R. W. Meulenberg, T. van Buuren, K. M. Hanif, T. M. Willey, G. F. Strouse and L. J. Terminello (2004), "Structure and Composition of Cu-Doped CdSe Nanocrystals Using Soft X-ray Absorption Spectroscopy", *Nano Letters*, 4 (11), pp. 2277-2285.
5. J. Y. Park, C. G. Lee, H. W. Seo, D.-W. Jeong, M. Y. Kim, W.-B. Kim, B. S. Kim (2018), "Structural and optical properties of ZnSe:Eu/ZnS

- quantum dots depending on interfacial residual europium”, *Applied Surface Science*, 429, pp. 225-230
6. I. Yadav, D. S. Ahlawat & R. Ahlawat (2016), “Cu-doped Cd_{1-x} Zn_x S alloy: synthesis and structural investigations”, *Appl. Phys. A*, 122 (3), 245.
7. R. Kripal & A. K. Gupta (2010), “EPR and optical studies of Zns: Mn nanoparticles”, *Chalcogenide Lett.*, 7, pp. 203–209.
8. A. K. Guria & N. Pradhan (2016), “Doped or Not Doped: Ionic Impurities for Influencing the Phase and Growth of Semiconductor Nanocrystals”, *Chem. Mater.*, 28, pp. 5224-5237.
9. H. Ye *et al.* (2017), “Excitation Dependent Phosphorous Property and New Model of the Structured Green Luminescence in ZnO”, *Sci. Rep.*, 7, 41460.
10. F. Zhang, X.-W. He, W.-Y. Li & Y.-K Zhang (2012), “One-pot aqueous synthesis of composition-tunable near-infrared emitting Cu-doped CdS quantum dots as fluorescence imaging probes in living cells”, *J. Mater. Chem.*, 22, 22250.
11. D. Souri, A. R. Khezripour, M. Molaei & M. Karimipour (2017), “ZnSe and copper-doped ZnSe nanocrystals (NCs): Optical absorbance and precise determination of energy band gap beside their exact optical transition type and Urbach energy”, *Curr. Appl. Phys.*, 17, 41–46.
12. M. Naushad, M. R. Khan, S. S. Bhande, S. F. Shaikh, S. M. Alfadul, P. V. Shinde and R. S. Mane (2018), “High current density cation-exchanged SnO₂-CdSe/ZnSe and SnO₂-CdSe/SnSe quantum-dot photoelectrochemical cells”, *New J. Chem.*, 42, pp. 9028-9036.
13. S. A. Ivanov, A. Piryatinski, J. Nanda, S. Tretiak, K. R. Zavadil, W. O. Wallace, D. Werder, and V. I. Klimov (2007), “Type-II Core/Shell CdS/ZnSe Nanocrystals: Synthesis, Electronic Structures, and Spectroscopic Properties”, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, pp. 11708-11719.
14. Y. Li, J. Du, S. Peng, D. Xie, G. Lu and S. Li (2008), “Enhancement of Photocatalytic Activity of Cadmium Sulfide for Hydrogen Evolution by Photoetching”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, pp. 2007-2013.
15. A. Nag, S. Sapra, S. S. Gupta, A. Prakash, A. Ghangrekar, N. Periasamy, D. D. Sarma (2008), “Luminescence in Mn-doped CdS nanocrystals”, *Bull. Mater. Sci.*, 31(3), pp. 561-568.
16. R. Chauhana, A. Kumarb, R. P. Chaudhary (2013), “Visible-light photocatalytic degradation of methylene blue with Fe doped CdS Nanoparticles”, *Applied Surface Science*, 270, pp. 655– 660.
17. J. Ma, G. Tai, W. Guo (2010), “Ultrasound-assisted microwave preparation of Ag-doped CdS nanoparticles”, *Ultrasonics Sonochem*, 17 (3), pp. 534-540.
18. M. Thambidurai, N. Muthukumarasamy, S. Agilan, N. S. Arul, N. Murugan, R. Balasundaraprabhu (2011), “Structural and optical characterization of Ni-doped CdS quantum dots”, *J. Mater. Sci.*, 46, pp. 3200–3206.
19. N. X. Ca, V. T. K. Lien, N. X. Nghia, T. T. K. Chi, T. L. Phan (2015), “Tunable luminescent emission characterization of type-I and type-II systems in CdS/ZnSe core/shell nanoparticles: Raman and photoluminescence studies”, *Nanotechnology*, 26, 445701.
20. N. H. Patel, M. P. Deshpande, S. H. Chaki (2015), “Study on structural, magnetic properties of undoped and Ni doped CdS nanoparticles”, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 31, pp. 272–280
21. A. Kassim, Z. Zainal, S. Nagalingam, D. Kuang, N. H. Sharafaddin (2004), “Electrodeposition of nickel sulfide thin films using triethanolamine as a complexing agent”, *Chiang Mai J. Sci.*, 31(2), pp. 131-137.

ABSTRACT

FABRICATION, STUDY OF STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES OF UNDOPED AND NI-DOPED CDS NANOCRYSTALS

**Nguyen Xuan Ca¹, Nguyen Thi Hien^{1*}, Nguyen Thi Luyen¹, Pham Truong Tho¹,
Pham Minh Tan², Vuong Thi Kim Oanh³ and Phan Van Do⁴**

¹University of Science – TNU, ²University of Technology – TNU,

³Institute of Materials Science – VAST, ⁴Thuyloi University, Hanoi

Undoped and Ni-doped CdS (CdS:Ni, with concentrations of 1, 5, 10 and 20%) nanocrystals (NCs) have been prepared by wet chemical method in ODE solvent. The results of TEM imaging show that undoped and Ni-doped CdS NCs have a spherical shape, about 6 nm in size and almost unchanged when changing doped concentrations of Ni. The XRD results indicated that all undoped and Ni-doped CdS NCs crystallize in the cubic phase with zinc-blende structure. The energy dispersive X-ray analysis (EDX) has demonstrated the presence of the Cd, S and Ni elements in CdS:Ni NCs. Raman spectra shows that 1LO and 2LO peaks of the Ni-doped CdS NCs are slightly red shifted when compared to that of undoped CdS NCs. The peaks of fluorescence spectra of CdS and CdS:Ni (1-20%) NCs change in the range of 474 - 483 nm. The absorption peaks of Ni-doped CdS NCs are found to shift towards the lower energy (red shift) when compared to that of undoped CdS and the bandgap is observed to lie in the range of 2.62 -2.72 eV. This result proves that Ni²⁺ ion has entered into the crystal lattice of CdS.

Keywords: *nanocrystal, doped, CdS, optical properties*

Ngày nhận bài: 14/11/2018; Ngày hoàn thiện: 05/12/2018; Ngày duyệt đăng: 15/12/2018

* Email: hiennt@tnus.edu.vn