

Sự phụ thuộc của năng lượng vùng cấm vào thành phần các chất trong nano tinh thể ba thành phần $\text{CdSe}_x\text{S}_{1-x}$ không chứa phosphine

Composition-dependence of band gap on $\text{CdSe}_x\text{S}_{1-x}$ ternary nanocrystal phosphine-free

Mẫn Minh Tân^{a,b}, Lê Quốc Duy^c, Đỗ Quang Tâm^d, Võ Thị Tuyết Vi^d, Lê Anh Thi^{e,b*},
Nguyễn Minh Hoa^{d*}
Man Minh Tan^{a,b}, Le Quoc Duy^c, Do Quang Tam^d, Vo Thi Tuyet Vi^d, Le Anh Thi^{e,b*},
Nguyen Minh Hoa^{d*}

^aViện nghiên cứu Lý thuyết và Ứng dụng, Trường Đại học Duy Tân, Hà Nội, Việt Nam

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

^cTrung tâm Thí nghiệm, Trường Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam

^dKhoa Khoa học Cơ bản, Trường Đại học Y Dược Huế, Đại học Huế, Huế, 530000, Việt Nam

^eViện Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ Cao, Trường Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam

^aInstitute of Theoretical and Applied Research, Duy Tan University, Hanoi, 100000, Vietnam

^bThe Faculty of Natural Sciences, Duy Tan University, Danang, 550000, Vietnam.

^cLaboratory center, Duy Tan University, Da Nang, 550000, Viet Nam

^dFaculty of Basic Sciences, Hue University of medicine and pharmacy, Hue University, Hue, 530000, Vietnam

^eInstitute of Research and Development, Duy Tan University, Danang, 550000, Vietnam.

(Ngày nhận bài: 21/7/2020, ngày phản biện xong: 10/8/2020, ngày chấp nhận đăng: 27/8/2020)

Tóm tắt

Các nano tinh thể (NC) ba thành phần $\text{CdSe}_x\text{S}_{1-x}$ với x thay đổi ($0 \leq x \leq 1$) đã được chế tạo bằng kỹ thuật bơm nóng các tiền chất. Sự có mặt của các nguyên tố Cadimi, Lưu huỳnh, Selen và sự hình thành các NC $\text{CdSe}_x\text{S}_{1-x}$ đã được xác định thông qua phổ tán sắc năng lượng tia X (EDS) và giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD). Cấu trúc tinh thể của các NC thu được thể hiện pha giả kim. Phổ hấp thụ và huỳnh quang được sử dụng để phân tích sự phụ thuộc của năng lượng vùng cấm vào thành phần x trong NC. Với các tỷ lệ Se:S khác nhau thì năng lượng vùng cấm NC $\text{CdSe}_x\text{S}_{1-x}$ thay đổi trong khoảng từ 1,96 eV đến 2,83 eV. Do đó, màu sắc phát xạ của chúng cũng biến đổi từ màu xanh sang đỏ khi x thay đổi từ 0 đến 1.

Từ khóa: Nano tinh thể; CdSe; CdS; chấm lượng tử; năng lượng vùng cấm.

Abstract

$\text{CdSe}_x\text{S}_{1-x}$ ternary nanocrystals (NC) with x changing in the range $0 \leq x \leq 1$ have been fabricated via the hot-injection technique of precursors. The presence of cadmium, sulfur, selenium, and formation of $\text{CdSe}_x\text{S}_{1-x}$ NC have been confirmed by energy-dispersive X-ray spectroscopy and X-ray diffraction. The crystal structures of the NC show zinc blende phases. The composition-dependence of band gaps in NC was analyzed by the absorption and fluorescence spectra. By varying the ratio of Se:S, the band gap of NC was altered in the range of 1.96 eV to 2.83 eV. Hence, the emission color of NC will change from green to red when x changes from 0 to 1.

Keywords: Nanocrystal; CdSe; CdS; quantum dot; band gap.

* *Corresponding Author:* The Faculty of Natural Sciences, Duy Tan University, Danang, 550000, Vietnam; Institute of Research and Development, Duy Tan University, Danang, 550000, Vietnam;
Email: leanhthi@duytan.edu.vn; nmhoa@huemed-univ.edu.vn

1. Mở đầu

Các nano tinh thể (NC) bán dẫn đã thu hút sự quan tâm nghiên cứu trong nhiều lĩnh vực điện tử và y sinh nhờ vào các tính chất vật lý, hóa học khá nổi trội so với vật liệu khối [1,2]. Tính chất này có thể được điều khiển bằng cách thay đổi kích thước, chiều giam giữ lượng tử trong phạm vi nhỏ hơn bán kính Bohr exciton hay hình dạng của chúng [3 - 5]. Những nghiên cứu trước đây chủ yếu tập trung vào các đối tượng NC hai thành phần [6,7]. Gần đây các NC hợp kim ba thành phần đã bắt đầu được chú ý đến với các tính chất vật lý, hóa học thu được thông qua sự thay đổi tỷ lệ thành phần phân bố của các nguyên tố hóa học bên trong chúng [8 - 12]. Các NC hợp kim có chung anion hoặc cation được chế tạo bằng cách kết hợp từ một cặp NC hai thành phần có cấu trúc vùng năng lượng khác nhau chẳng hạn như CdSSe (CdSe, CdS) [13], CdTeSe (CdTe, CdSe) [14], CdSTe (CdS, CdTe) [15], PbSeS (PbSe, PbS) [16], CdZnS (CdS, ZnS) [17]. Ưu điểm của các NC này là có những tính chất thú vị như nó có thể thu được những bước sóng phát xạ thay đổi từ vùng tử ngoại đến vùng hồng ngoại mà khó thu được đối với các NC hai thành phần khi thay đổi kích thước hay hình dạng. Hơn nữa, tùy theo hoạt tính hóa học của các tiền chất khác nhau mà khả năng khuếch tán xảy ra trong quá trình phản ứng có thể thu được các NC hợp kim có cấu trúc đồng nhất hay thay đổi theo bán kính [10,18,19].

Trong các NC thuộc nhóm A^{II}-B^{VI}, NCs CdSeS đang là một trong những ứng viên rất tốt với tính chất quang nổi trội (thời gian đáp ứng nhanh, độ nhạy phi tuyến lớn và quang dẫn tốt) có tiềm năng ứng dụng trong các thiết bị quang điện tử thế hệ tiếp theo [20] và khoa học y sinh, truyền dẫn thuốc, cảm biến sinh học, hình ảnh *in vivo* và đánh dấu huỳnh quang [21]. NC CdSSe mang các đặc trưng của cả NCs CdSe và CdS với năng lượng vùng cấm của chúng có thể thay đổi liên tục từ 1,73 eV (đối với CdSe) đến 2,42 eV (đối với CdS) khi thay đổi thành phần

selen hoặc lưu huỳnh. Đồng thời màu sắc phát xạ của chúng cũng biến thiên liên tục trong vùng ánh sáng nhìn thấy [16]. Do đó những nghiên cứu sâu sắc các tính chất của các NC CdSSe rất có ý nghĩa. Hơn nữa, về mặt thực nghiệm hiện nay vẫn còn nhiều nhà nghiên cứu tìm cách cải tiến công nghệ chế tạo các NC CdSSe nhằm để thu được những đặc tính quang tốt cũng như điều khiển được các tính chất này một cách dễ dàng.

Nghiên cứu thực nghiệm chế tạo các NC CdSSe lần đầu được chế tạo bằng phương pháp kết tủa trong dimethyl sulfoxide DMSO với kích thước trong khoảng từ 5 đến 10 nm [26]. Sau đó, phương pháp hóa ướt với kỹ thuật bơm nóng các NC hai thành phần, hoặc cho các NC hai thành phần phản ứng theo quy trình một bước cũng được tiếp cận để chế tạo các NC này [11,19,27,28]. Tuy nhiên, các quy trình tổng hợp các NC của nhóm nghiên cứu đều được thực hiện ở nhiệt độ tương đối cao từ 280°C đến 320°C. Đồng thời môi trường phản ứng đều sử dụng các dung môi liên kết và phosphine để hòa tan các tiền chất như trioctylphosphine (TOP), trioctylphosphine oxit (TOPO), tributylphosphine (TPB). Đây là những dung môi rất nhạy với không khí, giá thành cao và độc hại [29 - 31].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tổng hợp các NC CdSe_xS_{1-x} ở nhiệt độ thấp hơn và môi trường phản ứng không sử dụng các dung môi phosphine. Hơn nữa các tiền chất chalcogenide không chứa phosphine có hoạt tính hóa học cao hơn so với các tiền chất sử dụng phosphine. Điều này có ý nghĩa quan trọng trong công nghệ chế tạo các NC có các cấu trúc khác nhau. Tính chất quang học, cấu trúc, thành phần, kích thước và sự phụ thuộc vào thành phần của năng lượng vùng cấm cũng đã được thảo luận chi tiết.

2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất

Cadmium oxit (CdO, 99,99%, Sigma - Aldrich), axit oleic (OA, 99,99%, Sigma -

Aldrich), bột lưu huỳnh (S, 99,99%, Sigma - Aldrich), bột selen (Se, 99,99%, Sigma - Aldrich) và octadecene (ODE, 90%, Sigma - Aldrich) và một số dung môi làm sạch mẫu như isopropanol, toluene, chloroform.

2.2. Chế tạo các NC $CdSe_xS_{1-x}$

Tổng hợp các tiền chất Se/S-ODE thay đổi theo x :

Tiền chất Se được chế tạo bằng cách khuấy gia nhiệt 0,01 mmol Se với 20 mL ODE ở nhiệt độ 180°C. Tiền chất lưu huỳnh đã được điều chế bằng cách hòa tan $(1-x)$ mmol bột S với $2(2-x)$ ml ODE. Sau đó thêm vào $2x$ ml hỗn hợp dung dịch Se-ODE. Thu được các dung dịch tiền chất Se/S-ODE. Tất cả các phản ứng này đều được thực hiện trong môi trường khí nitơ sạch.

Tổng hợp các NC $CdSe_xS_{1-x}$

Đầu tiên chế tạo các tiền chất Cd bằng cách khuấy hỗn hợp gồm 30 mg (2,4 mmol) CdO, 90 ml ODE và 2,3 ml OA trong bình cầu ba cổ ở nhiệt độ 200°C đến khi CdO được hòa tan hoàn toàn. Dung dịch lúc này chuyển sang màu vàng chanh, điều này đã chỉ ra rằng có sự hình thành hỗn hợp phức cadimioleat.

Tiếp theo chế tạo các NC $CdSe_xS_{1-x}$, tiến hành bơm nhanh 5ml hỗn hợp Se/S-ODE vào dung dịch cadimioleat đang được khuấy ở 260°C. Quá trình phát triển hạt được giữ trong thời gian phản ứng khoảng 180 phút. Năm hệ mẫu với các thành phần x khác nhau ($x = 0; 0,3; 0,5; 0,7$ và 1) đã được thực hiện theo cùng một quy trình công nghệ.

Cuối cùng các mẫu được làm sạch bằng cách ly tâm mẫu trong dung môi isopropanol, toluene với tốc độ 6000 vòng/phút và phân tán lại trong toluene để tiến hành đo đạc khảo sát và phân tích các tính chất.

Các mẫu NC được ký hiệu lần lượt là S0, S03, S05, S07 và S1 để thảo luận.

2.3. Các phương pháp khảo sát đặc trưng cấu trúc và tính chất quang

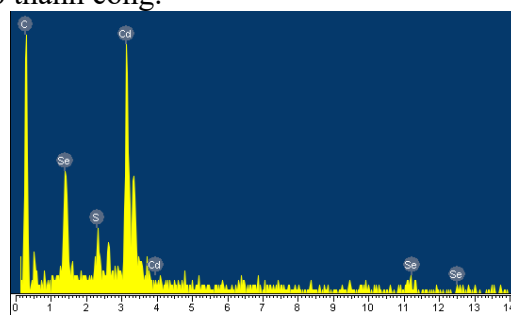
Kích thước của mẫu được xác định từ hình ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) sử dụng hệ đo Joel JEM 1010 hoạt động ở 80 kV. Phổ hấp thụ của mẫu được thực hiện trên quang phổ kế UV-vis Shimadzu 1800. Phổ huỳnh quang (PL) được đo bằng máy quang phổ huỳnh quang Jobin Yvon Fluorolog FL322 với bước sóng kích thích 400nm.

Phổ tán sắc năng lượng được ghi từ hệ SEM-JEOL JSM-7600F được gắn hệ EDS. Nhiễu xạ tia X (XRD) được đo trên hệ Siemen D5005 sử dụng bức xạ Cu-K α với bước sóng 0,15406 nm. Đối với phép đo EDS và XRD, các mẫu được nhỏ khô trên lam kính. Các phép đo đều thực hiện ở nhiệt độ phòng.

3. Kết quả tính số và thảo luận

3.1. Đặc trưng cấu trúc của NCs

Để xác định thành phần nguyên tố hóa học trong các NC $CdSe_xS_{1-x}$ chúng tôi đã tiến hành phân tích phổ EDS của các mẫu. Hình 1 trình bày phổ EDS của mẫu S07 và tỷ lệ phần trăm các nguyên tố (at %) tính toán từ EDS được liệt kê trong Bảng 1. Kết quả cho thấy sự có mặt của các nguyên tố Cd, S và Se trong tất cả các mẫu NCs đã chế tạo. Đồng thời tỷ lệ phần trăm của thành phần Se tăng dần tương ứng với thay đổi của tiền chất Se tính toán thực nghiệm. Tỷ lệ này cũng khá tương đồng nhau điều này đã chứng tỏ rằng các mẫu NCs $CdSe_xS_{1-x}$ với sự thay đổi thành phần x khác nhau đã được tổng hợp thành công.

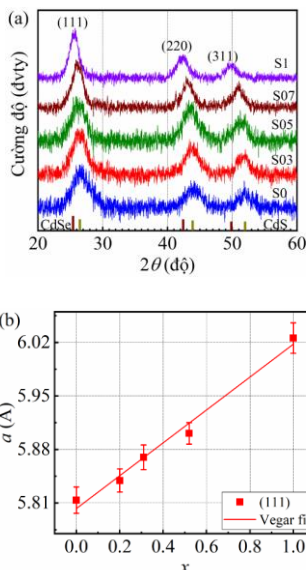


Hình 1. Phổ EDS của NC S07

Bảng 1. Tỷ lệ các nguyên tố Cd, S và Se trong các NC CdSe_xS_{1-x} với thành phần *x* khác nhau được xác định từ phổ EDS

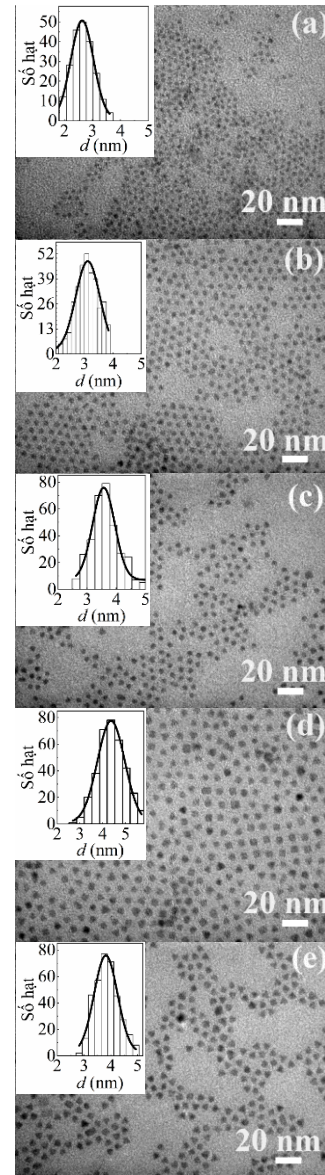
NC	at% Cd	at% Se	at% S	<i>x</i> _{exp}	<i>x</i> _{cal}
S0	52.56		47.44		
S03	53.48	10.51	36.01	0.23	0.3
S05	51.94	25.46	22.60	0.53	0.5
S07	58.60	26.45	14.95	0.64	0.7
S1	60.40	39.60			

Giải đồ nhiễu xạ XRD của các NC CdSe_xS_{1-x} được trình bày ở Hình 2 (a), kết quả cho thấy các mẫu đều có cấu trúc tinh thể với pha zincblend. Pha này được thể hiện rõ nét với các đỉnh (111), (220) và (311). Các vạch nhiễu xạ của các mẫu NC S03, S05 và S07 cho thấy các đỉnh nằm giữa các đỉnh nhiễu xạ của NC CdSe (JCPDS số 19-0191) và CdS (JCPDS số 80-0019). Điều này chứng tỏ rằng các NC với thành phần Se khác nhau đã được tổng hợp thành công. Hơn nữa, các đỉnh nhiễu xạ dịch về góc 2θ thấp hơn khi thành phần Se tăng lên. Sự thay đổi này cho thấy rằng Se đã khuếch tán vào bên trong cấu trúc NC [13]. Các giá trị hằng số mạng *a* được tính toán từ giải đồ XRD minh họa ở Hình 2 (b). Sự tăng lên của Se làm tăng giá trị hằng số mạng vì bán kính ion của Se lớn hơn. Mối liên hệ giữa thông số *a* và *x* gần tuyến tính [32].



Hình 2. (a) Giải đồ nhiễu xạ XRD của các NC CdSe_xS_{1-x}; (b) Sự thay đổi của hằng số mạng theo thành phần *x*.

Ảnh TEM của các NC CdSe_xS_{1-x} được hiển thị trong Hình 3.



Hình 3. Ảnh TEM và sự phân bố kích thước của các NC (a) S0; (b) S3; (c) S5; (d) S7; (e) S10.

Kết quả từ ảnh TEM cho thấy các NC đều có hình dạng tựa cầu. Kích thước trung bình của các NC khoảng 4nm và chênh lệch không lớn. Điều này có thể thấy được rằng sự thay đổi của thành phần Se khác nhau không ảnh hưởng lớn đến kích thước hạt. Đây là một trong những ưu điểm đối với các NC này chỉ thay đổi thành phần mà không thay đổi kích thước vẫn có thể thay đổi các tính chất của chúng.

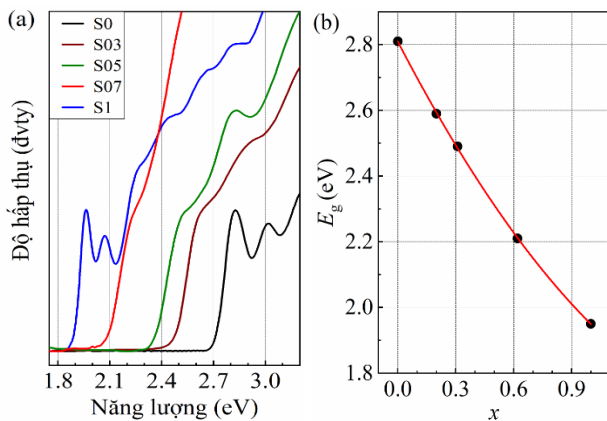
3.2. Tính chất quang

Chúng tôi đã nghiên cứu quang phổ UV-vis của các NC để phân tích sự phụ thuộc vào

thành phần của năng lượng vùng cấm (E_g). Hình 4 (a) trình bày phổ hấp thụ của các NC $\text{CdSe}_x\text{S}_{1-x}$. Giá trị E_g được xác định từ đỉnh hấp thụ đầu tiên bằng phương pháp đạo hàm bậc hai của phổ (Bảng 2). Kết quả cho thấy vị trí đỉnh hấp thụ dịch về phía năng lượng thấp khi Se tăng. Vì S có độ âm điện cao hơn Se, nên E_g của các NC $\text{CdSe}_x\text{S}_{1-x}$ có chứa Se đều thấp hơn so với các NC CdS. Hơn nữa, E_g giảm phi tuyến khi tăng thành phần Se được thể hiện ở Hình 4 (b). Đường màu đỏ biểu thị các giá trị được làm khớp theo định luật Vegard [32]:

$$E_g^{\text{CdSe}_x\text{S}_{1-x}} = xE_g^{\text{CdSe}} + (1-x)E_g^{\text{CdS}} - bx(1-x),$$

trong đó $E_g^{\text{CdSe}_x\text{S}_{1-x}}$ là năng lượng vùng cấm của các NC hợp kim ba thành phần, E_g^{CdSe} là năng lượng vùng cấm của CdSe, E_g^{CdS} là năng lượng vùng cấm của CdS và b là hệ số uốn cong vùng cấm năng lượng. Giá trị $b \approx 0,28$ eV được xác định từ làm khớp theo phương trình (1), giá trị này cũng gần bằng với các báo cáo lý thuyết và thực nghiệm [18,20].



Hình 4. (a) Phổ hấp thụ chuẩn hóa của các NC $\text{CdSe}_x\text{S}_{1-x}$; (b) Xu hướng thay đổi của E_g theo thành phần x

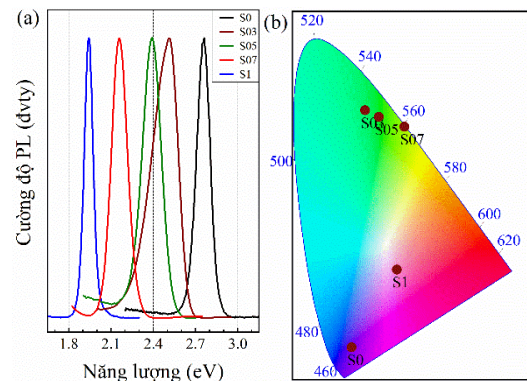
NC	E_g (eV)	Đỉnh PL (eV)	FWHM (nm)
S0	2.83	2.76	21
S03	2.61	2.52	31
S05	2.49	2.39	35
S07	2.23	2.16	35
S1	1.96	1.94	26

Hình 5 (a) trình bày phổ phát quang (PL) của các NC $\text{CdSe}_x\text{S}_{1-x}$ với bước sóng kích thích 400 nm. Vị trí đỉnh PL và độ bán rộng phổ

(FWHM) được đưa ra ở Bảng 2. Tất cả các NC được tổng hợp đều phát xạ trong vùng nhìn thấy. Vị trí đỉnh PL dịch đỏ khi Se tăng lên. Độ dịch Stock khoảng 0,09 eV, kết quả này chỉ ra rằng sự phát xạ có nguồn gốc từ sự tái hợp vùng vùng bên trong NC [24].

Sự ảnh hưởng của thành phần Se khác nhau lên FWHM cũng đã được quan sát. FWHM đối với các NC S1 và S0 hẹp hơn so với các NC S3, S5 và S7. FWHM lớn hơn này là do sự khuếch tán của Se dẫn đến sự phân bố ngẫu nhiên giữa các anion Se/S và những sai hỏng bên trong NC [12].

Giản đồ tọa độ màu biểu diễn cho dải phát xạ của các mẫu có thành phần Se khác nhau được thể hiện ở Hình 5 (b). Khi x thay đổi từ 0 đến 1, màu phát xạ thay đổi từ xanh (blue) sang đỏ.



Hình 5. (a) Phổ PL của các NC $\text{CdSe}_x\text{S}_{1-x}$ với bước sóng kích thích 400 nm, (b) Tọa độ màu của màu sắc phát xạ của các NC với thành phần Se khác nhau.

4. Kết luận

Các NC $\text{CdSe}_x\text{S}_{1-x}$ với thành phần Se thay đổi ($0 \leq x \leq 1$) đã được chế tạo bằng kỹ thuật bơm nóng tiền chất anion không chứa các dung môi phosphine độc hại. Sự thay đổi thành phần Se và sự hình thành cấu trúc tinh thể đã được chứng minh qua phổ EDS và giản đồ nhiễu xạ XRD. Kích thước hạt trung bình giữa các NC có sự chênh lệch không đáng kể khi x thay đổi. Với tỷ lệ Se:S khác nhau thì hằng số mạng thay đổi gần như tuyến tính, trong khi năng lượng vùng cấm thay đổi phi tuyến trong khoảng từ 1,96 eV đến 2,83 eV được làm khớp theo định luật Vegard. Sự phát xạ quang trong vùng nhìn

thấy thay đổi từ màu xanh (blue) đến màu đỏ. Kết quả này khó thu được ở các NC hai thành phần, điều này có triển vọng cho ứng dụng trong đánh dấu sinh học hay quang điện tử.

Lời cảm ơn

Công trình này được hỗ trợ bởi Quỹ Khoa học và Công nghệ của Đại học Y Dược Huế (Cấp số 07/19).

Tài liệu tham khảo

- [1] Koole R, Groeneveld E, Vanmaekelbergh D, Meijerink A and De Mello Donegá C 2014 *Size effects on semiconductor nanoparticles* vol Nanoparticles 13-51
- [2] Rogach A L 2008 *Semiconductor nanocrystal quantum dots synthesis, assembly, spectroscopy and applications*
- [3] Lu J, Liu H, Zhang X and Sow C H 2018 One-dimensional nanostructures of II-VI ternary alloys: Synthesis, optical properties, and applications *Nanoscale* **10** 17456–76
- [4] Verma M, Patidar D, Sharma K B and Saxena N S 2015 Synthesis, characterization and optical properties of CdSe and ZnSe quantum dots *J. Nanoelectron. Optoelectron.* **10** 320–6
- [5] Peng X, Manna L, Yang W, Wickham J, Scher E, Kadavanich A and Alivisatos A P 2000 Shape control of CdSe nanocrystals *Nature* **404** 59–61
- [6] Lohse S E and Murphy C J 2012 Applications of colloidal inorganic nanoparticles: From medicine to energy *J. Am. Chem. Soc.* **134** 15607–20
- [7] Talapin D V., Lee J S, Kovalenko M V. and Shevchenko E V. 2010 Prospects of colloidal nanocrystals for electronic and optoelectronic applications *Chem. Rev.* **110** 389–458
- [8] Zhong X, Feng Y, Knoll W and Han M 2003 Alloyed $Zn_xCd_{1-x}S$ Nanocrystals with Highly Narrow Luminescence Spectral Width *J. Am. Chem. Soc.* **125** 13559–63
- [9] Mirnajafizadeh F, Ramsey D, McAlpine S, Wang F and Stride J A 2019 Nanoparticles for bioapplications: Study of the cytotoxicity of water dispersible CdSe(S) and CdSe(S)/ZnO quantum dots *Nanomaterials* **9**
- [10] Zhou R, Wan L, Niu H, Yang L, Mao X, Zhang Q, Miao S, Xu J and Cao G 2016 Tailoring band structure of ternary CdS_xSe_{1-x} quantum dots for highly efficient sensitized solar cells *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **155** 20–9
- [11] Hamachi L S, Yang H, Jen-La Plante I, Saenz N, Qian K, Campos M P, Cleveland G T, Rreza I, Oza A, Walravens W, Chan E M, Hens Z, Crowther A C and Owen J S 2019 Precursor reaction kinetics control compositional grading and size of $CdSe_{1-x}S_x$ nanocrystal heterostructures *Chem. Sci.* **10** 6539–52
- [12] Zhang H, Wang F, Kuang Y, Li Z, Lin Q, Shen H, Wang H, Guo L and Li L S 2019 Se/S Ratio-Dependent Properties and Application of Gradient-Alloyed $CdSe_{1-x}S_x$ Quantum Dots: Shell-free Structure, Non-blinking Photoluminescence with Single-Exponential Decay, and Efficient QLEDs *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 6238–47
- [13] Chung Y C, Yang C H, Zheng H W, Tsai P S and Wang T L 2018 Synthesis and characterization of CdS: XSe_{1-x} alloy quantum dots with composition-dependent band gaps and paramagnetic properties *RSC Adv.* **8** 30002–11
- [14] Feng Z C, Becla P, Kim L S, Perkowitz S, Feng Y P, Poon H C, Williams K P and Pitt G D 1994 Raman, infrared, photoluminescence and theoretical studies of the II-VI-VI ternary CdSeTe *J. Cryst. Growth* **138** 239–43
- [15] Pal R, Dutta J, Chaudhuri S and Pal A K 1993 CdS_xTe_{1-x} films: Preparation and properties *J. Phys. D. Appl. Phys.* **26** 704–10
- [16] Zhang C, Fu X, Peng Z, Gao J, Xia Y, Zhang J, Luo W, Li H, Wang Y and Zhang D 2018 Phosphine-free synthesis and optical stabilities of composition-tunable monodisperse ternary $PbSe_{1-x}XS_x$ alloyed nanocrystals via cation exchange *CrystEngComm* **20** 2519–27
- [17] Al-Rasheedi A, Wageh S, Al-Zhrani E and Al-Ghamdi A 2017 Structural and optical properties of CdZnTe quantum dots capped with a bifunctional Molecule *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **28** 9114–25
- [18] Tatikondewar L and Kshirsagar A 2017 Theoretical investigation of energy gap bowing in CdS_xSe_{1-x} alloy quantum dots *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 14495–502
- [19] Zheng Y, Yang Z and Ying J Y 2007 Aqueous synthesis of glutathione-capped ZnSe and $Zn_{1-x}Cd_xSe$ alloyed quantum dots *Adv. Mater.* **19** 1475–9
- [20] Hossain M A, Jennings J R, Mathews N and Wang Q 2012 Band engineered ternary solid solution CdS xSe_{1-x} -sensitized mesoscopic TiO_2 solar cells *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** 7154–61
- [21] Tang L, Zhang C L, Song G M, Jin X and Xu Z W 2013 In vivo skin penetration and metabolic path of quantum dots *Sci. China Life Sci.* **56** 181–8
- [22] Hassanien A S and Akl A A 2016 Effect of Se addition on optical and electrical properties of chalcogenide $CdSSe$ thin films *Superlattices Microstruct.* **89** 153–69
- [23] Sussman S S, Alben R, Selders M, Chang R K and Callender R H 1973 Wavelength and concentration dependence of Raman scattering from $CdS_{1-x}Se_x$ *Solid State Commun.* **13** 799–802
- [24] Chen X, Hutchison J L, Dobson P J and Wakefield G 2010 Tuning the internal structures of CdSeS nanoparticles by using different selenium and sulphur precursors *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **166** 14–8

- [25] Zhang J, Yang Q, Cao H, Ratcliffe C I, Kingston D, Chen Q Y, Ouyang J, Wu X, Leek D M, Riehle F S and Yu K 2016 Bright Gradient-Alloyed CdSexS1-x Quantum Dots Exhibiting Cyan-Blue Emission *Chem. Mater.* **28** 618–25
- [26] Elbaum R, Vega S and Hodes G 2001 Preparation and surface structure of nanocrystalline cadmium sulfide (Sulfoselenide) precipitated from dimethyl sulfoxide solutions *Chem. Mater.* **13** 2272–80
- [27] Swafford L A, Weigand L A, Bowers M J, McBride J R, Rapaport J L, Watt T L, Dixit S K, Feldman L C and Rosenthal S J 2006 Homogeneously alloyed CdSxSe1-x nanocrystals: Synthesis, characterization, and composition/size-dependent band gap *J. Am. Chem. Soc.* **128** 12299–306
- [28] Gurusinghe N P, Hewa-Kasakarage N N and Zamkov M 2008 Composition-tunable properties of CdSxTe1-x alloy nanocrystals *J. Phys. Chem. C* **112** 12795–800
- [29] Swafford L A, Weigand L A, Bowers M J, McBride J R, Rapaport J L, Watt T L, Dixit S K, Feldman L C and Rosenthal S J 2006 Homogeneously alloyed CdSxSe1-x nanocrystals: Synthesis, characterization, and composition/size-dependent band gap *J. Am. Chem. Soc.* **128** 12299–306
- [30] Ouyang J, Vincent M, Kingston D, Descours P, Boivineau T, Zaman B, Wu X and Yu K 2009 Noninjection, one-pot synthesis of photoluminescent colloidal homogeneously alloyed CdSeS quantum dots *J. Phys. Chem. C* **113** 5193–200
- [31] Ramírez-Herrera D E, Rodríguez-Velázquez E, Alatorre-Meda M, Paraguay-Delgado F, Tirado-Guizar A, Taboada P and Pina-Luis G 2018 NIR-emitting alloyed CdTeSe QDs and organic dye assemblies: A nontoxic, stable, and efficient FRET system *Nanomaterials* **8** 231,1-14
- [32] Denton A R and Ashcroft N W 1991 Vegards law *Phys. Rev. A* **43** 3161-6