

TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU ĐẶC TRƯNG PHỔ RAMAN, TÍNH CHẤT QUANG HỌC CỦA CÁC CHẤM LƯỢNG TỬ GRAPHENE VÀ CÁC CHẤM LƯỢNG TỬ GRAPHENE PHA TẠP NITƠ

Nguyễn Hải Yến¹, Lê Xuân Hùng², Phạm Nam Thắng¹, Phan Ngọc Hồng³
và Phạm Thu Nga²

¹*Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam*

²*Viện Nghiên cứu Lí thuyết và Ứng dụng, Trường Đại học Duy Tân*

³*Trung tâm Ứng dụng và Triển khai Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam*

Tóm tắt. Trong bài báo này, các kết quả hoàn toàn mới về cải tiến phương pháp chế tạo các chấm lượng tử graphene (GQDs) và các chấm lượng tử graphene pha tạp nitơ (N-GQD) bằng cách sử dụng lò vi sóng với các cường độ và thời gian khác nhau. Đây là phương pháp chế tạo mới và chưa từng có ở Việt Nam. Việc sử dụng lò vi sóng đã cho phép chế tạo GQDs và N-GQD một cách nhanh chóng. Những GQDs này có các đặc tính của chúng được xác định bởi phổ tán xạ Raman. Phổ hấp thụ của các mẫu GQDs chế tạo trong các điều kiện khác nhau, với sự mong đợi về các kích thước khác nhau, cũng được so sánh và phân tích. Các phổ hấp thụ này cũng được so sánh với các phổ của N-GQD được chế tạo trong cùng điều kiện. Cơ chế hấp thụ của GQDs và N-GQD sẽ được trình bày chi tiết. Các phép đo huỳnh quang của GQDs và GQD-N cũng đã được ghi nhận và phân tích.

Từ khóa: chấm lượng tử, graphene, phổ huỳnh quang.

1. Mở đầu

Graphene là một tấm hai chiều đơn nguyên tử mỏng bao gồm các nguyên tử carbon sắp xếp hình lục giác. Gần đây, người ta đã phát hiện ra rằng khi graphene co lại thành không gian thứ nguyên nó có khả năng phát huỳnh quang [1, 2], từ đó các chấm lượng tử graphene (GQDs) đã nhanh chóng nhận được sự chú ý của giới khoa học bởi đặc tính cấu trúc và quang điện duy nhất của chúng và tiềm năng lớn của chúng trong các ứng dụng khác nhau [3]. Các chấm lượng tử graphene (GQDs) hiện đang thu hút sự quan tâm ngày càng tăng từ cộng đồng khoa học do tính chất hóa lý quan trọng của chúng và các ứng dụng được định hướng rộng rãi [3-12]. GQDs là các mảnh graphene đủ nhỏ (kích thước nhỏ hơn 20 nm), trong đó vận chuyển electron bị giới hạn trong cả ba chiều không gian. GQDs có các đặc tính quang điện độc đáo do các hiệu ứng giam giữ lượng tử và các hiệu ứng cạnh. GQDs tạo thành một phát triển quan trọng và ứng dụng rộng rãi trong lĩnh vực quang điện tử. Nhiều nguồn cacbon (C) đã được sử dụng để chế tạo GQDs, tùy thuộc vào phương pháp được sử dụng từ trên xuống dưới hoặc dưới lên - ví dụ: từ axit citric (CA) [13], L-glutamic axit [14], glucose (GO) [15], natri glutamate (SGLA) [16] và pyrene [7]. Các nguồn cacbon khác như graphene, graphene oxide (GO), sợi carbon, cacbon đen, carbon đa-bon, graphene, than chì, v.v cũng được sử dụng. Khi pha tạp GQDs với các

Ngày nhận bài: 20/12/2019. Ngày sửa bài: 20/3/2020. Ngày nhận đăng: 27/3/2020.

Tác giả liên hệ: Nguyễn Hải Yến. Địa chỉ e-mail: nguyenbaokhanh2009@gmail.com

nguyên tử điều đó dẫn đến sự điều chỉnh các cấu trúc vùng năng lượng, do đó tạo ra các đặc tính mới, vùng phổ phát xạ có thể thay đổi. Có thể nói rằng các tính chất quang của GQDs khác nhau tùy thuộc vào phương pháp chế tạo, các nhóm chức năng ở ranh giới tinh thể và các nguyên tử được pha tạp. Ngoài ra, số lượng lớp đơn hoặc đa lớp của các GQDs cũng ảnh hưởng đến tính chất quang học của chúng. Trong bài báo này chúng tôi trình bày kết quả mới về phương pháp chế tạo các GQDs được cải tiến và sửa đổi từ một số bài báo quốc tế khác đã công bố [11, 12]. Khi sử dụng phương pháp chế tạo từ các bài báo này, các GQDs nhận được hầu như không phát ra dưới ánh sáng tia cực tím. Theo Du et al. [12], chúng tôi chỉ có thể chế tạo N-GQD. Do đó, chúng tôi tìm ra một phương pháp khác để chế tạo GQDs và N-GQD là sử dụng lò vi sóng kết hợp với quá trình thủy nhiệt trong dung dịch NaOH để loại bỏ oxy tạo ra trong quá trình sản xuất từ axit citric (CA), một axit hữu cơ và có thể được tổng hợp thành một phụ gia thực phẩm an toàn trực tiếp. Phương pháp sử dụng sự hỗ trợ của vi sóng đã được áp dụng rộng rãi để tổng hợp vật liệu. Trong đó là sự kết hợp cả hai ưu điểm của kỹ thuật nhiệt và vi sóng. Các điều kiện thí nghiệm cho chế tạo đã được nghiên cứu chi tiết và so sánh. Các tính chất quang như phổ hấp thụ và phổ phát xạ đã được chúng tôi nghiên cứu để tối ưu hóa các phương pháp chế tạo. Phương pháp ghi phổ Raman được sử dụng để xác định GQDs và N-GQD đã được tạo ra.

2. Nội dung nghiên cứu

2.1. Thục nghiệm

Đầu tiên, chúng tôi sử dụng phương pháp chế tạo dựa trên hai bài báo của J. Dong [11] và Du [12]. Theo phương pháp nhiệt phân đầu tiên [11], các GQDs được tạo ra có hiệu suất lượng tử rất kém (QY), hầu như không phát ra ánh sáng nhìn thấy dưới đèn UV. Có thể cho rằng GQDs không được tổng hợp theo phương pháp này [11]. Sử dụng phương pháp thứ hai [12] phương pháp thủy nhiệt chúng tôi chỉ tạo ra GQD pha tạp nitơ (N-GQD). Có thể giả định rằng các GQD không thể được tạo bằng cách chỉ sử dụng một trong hai phương pháp [11, 12]. Do đó, chúng tôi sử dụng kết hợp cả hai phương pháp trên (nhiệt phân CA ở 200 °C trong 30 phút, kết hợp với tổng hợp thủy nhiệt trong dung dịch NaOH ở 160 °C với thời gian 4h, để tạo ra GQDs và N-GQD phát quang tốt, có hiệu suất lượng tử cao. Nguồn hóa chất ban đầu gồm Axit Citric (CA), NaOH, Ethylenediamine (EDA), Urê và nước cất hai lần.

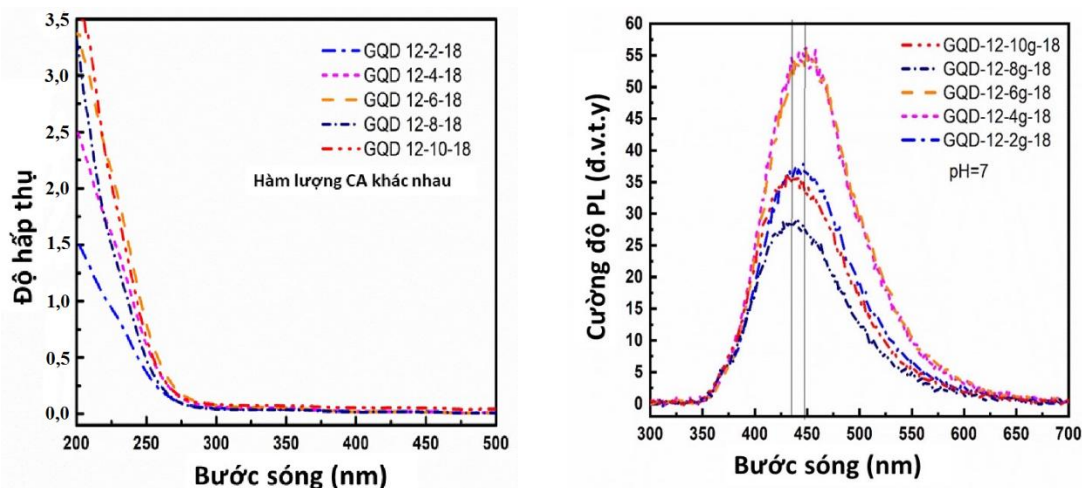
Tất cả các hóa chất được sử dụng có độ tinh khiết PA. Lò vi sóng được sử dụng để nhiệt phân CA, tiếp theo là quá trình thủy nhiệt của dung dịch CA trong NaOH (với tỷ lệ mol là 1/3). Chúng tôi đã đặt lò vi sóng ở 1 chế độ công suất nhất định (700 W) và thay đổi thời gian đặt CA rắn trong lò vi sóng ở 30 giây, 1 phút, 2, 3, 4 và 5 phút và sau đó thay đổi công suất vi sóng giữa 500W, 700W và 800W, để tìm hiểu công suất của lò vi sóng và thời gian phù hợp để đạt được GQDs với phát xạ tốt nhất. GQDs và GO hình thành sau quá trình nhiệt phân vẫn được đưa qua quá trình tổng hợp thủy nhiệt ở NaOH ở 160 °C trong 4h. Quá trình tạo N-GQD cũng tương tự. Để lọc rửa GQDs và N-GQD, dung dịch GQD-NaOH ban đầu được trộn với ethanol trong điều kiện khuấy mạnh, theo tỷ lệ GQDs / ethanol = 1/3 về thể tích. Hỗn hợp này được để ổn định tự nhiên, và sau một ngày chúng tôi bắt đầu thấy các hạt GQDs ở đáy ống. Ta có thể tách lấy các GQDs đã được lọc rửa bằng phương pháp này.

Kích thước của GQDs được xác định bằng kính hiển vi điện tử truyền độ phân giải cao (HR-TEM) với kính hiển vi JEOL Jem hoạt động ở 200 kV. Quang phổ hấp thụ tia cực tím (UV-Vis) của GQDs trong nước được đo trong phạm vi bước sóng 200-1100 nm bằng máy quang phổ UV C-Vis Cary 60. Hệ thống này sử dụng đèn xenon với công suất 300 W và 1200 gr./mm cho độ phân giải 1,5 nm. Tất cả các phép đo UV-Vis được thực hiện ở 25 °C và tự động hiệu chỉnh cho môi trường dung môi. Phép đo phổ PL được thực hiện trên máy quang phổ Cary Eclipse (FL0901M012), bước sóng kích thích ở bước sóng 325 nm. Tất cả phổ PL được đo theo

cùng điều kiện. Nồng độ dung dịch đã được điều chỉnh sao cho cường độ phát xạ của các mẫu khác nhau có thể được so sánh (mặc dù bị ảnh hưởng bởi phản ứng phổ của hệ thống đo lường). Quang phổ Raman được phân tích bằng quang phổ Micro Raman (XploRA- Horiba) sử dụng dòng kích thích 532 nm (25 mW) từ laser trạng thái rắn được bơm đi-ốt để phân tích các liên kết rung và tần số Raman của chúng. Công suất laser là 0,25 mW được sử dụng với mục tiêu $\times 10$ để tập trung ánh sáng laser kích thích vào các mẫu được phân tích. Độ phân giải phổ là 2 cm^{-1} . Hệ thống này sử dụng bộ thu nhận Thiết bị ghép đôi (CCD) với bốn lưới 600, 1200, 1800 và 2400 gr/mm, đo từ 100 đến 4000 cm^{-1} .

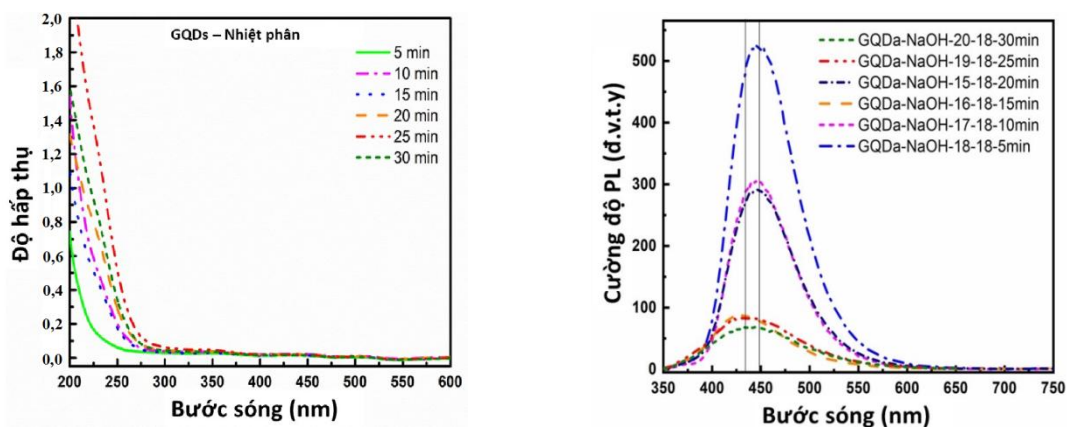
2.2. Kết quả và thảo luận

Để tìm ra các cách mới để chế tạo GQDs và N-GQD, chúng tôi đã nghiên cứu ảnh hưởng của các điều kiện chế tạo lên các tính chất quang của GQDs, đó là: i) lượng CA thay đổi trong khi lượng dung dịch NaOH không đổi. ii) Thời gian nhiệt phân CA thay đổi. iii) Thay đổi giá trị pH, so sánh GQDs và N-GQD trước và sau quá trình thủy nhiệt trong dung dịch NaOH. Phổ hấp thụ của GQD được chế tạo với lượng CA ban đầu khác nhau và phổ PL được thể hiện trong Hình 1. Lượng CA tăng từ 2g đến 4g, 6g, 8g và 10g, đồng thời duy trì lượng dung dịch NaOH không đổi. Lượng CA sử dụng tăng lên với hy vọng đạt được nhiều GQDs hơn so với khi chế tạo với ít CA ban đầu. Phổ hấp thụ (Hình 1 (bên trái)) cho thấy tất cả các mẫu có dải hấp thụ bắt đầu tăng mạnh ở $\sim 275\text{ nm}$. Dải hấp thụ này có thể tương ứng với sự chuyển tiếp hấp thụ trạng thái $\pi \rightarrow \pi^*$ ở các nguyên tử C của nguyên tử C, như được quan sát trong [17]. Phổ PL (Hình 1 bên phải) cho thấy huỳnh quang của các mẫu GQDs là một dải rộng với cực đại ở 430-450 nm, như đã báo cáo trong [11, 12, 17]. Với sự gia tăng CA ban đầu, đỉnh phát xạ được chuyển sang các bước sóng dài hơn, và cường độ phát xạ mạnh nhất khi lượng CA sử dụng là 4g và 6g. Phổ phát xạ này có thể tương ứng với quá trình chuyển đổi $\pi^*(sp^2) \rightarrow \pi$ ở sp^2 .

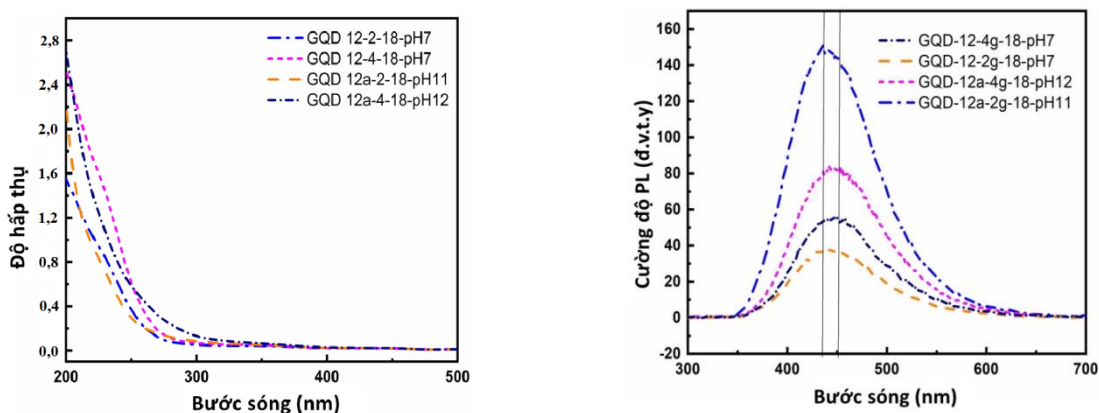


Hình 1. Phổ hấp thụ của GQDs được chế tạo với các lượng ban đầu CA khác nhau (trái) và phổ huỳnh quang (phải)

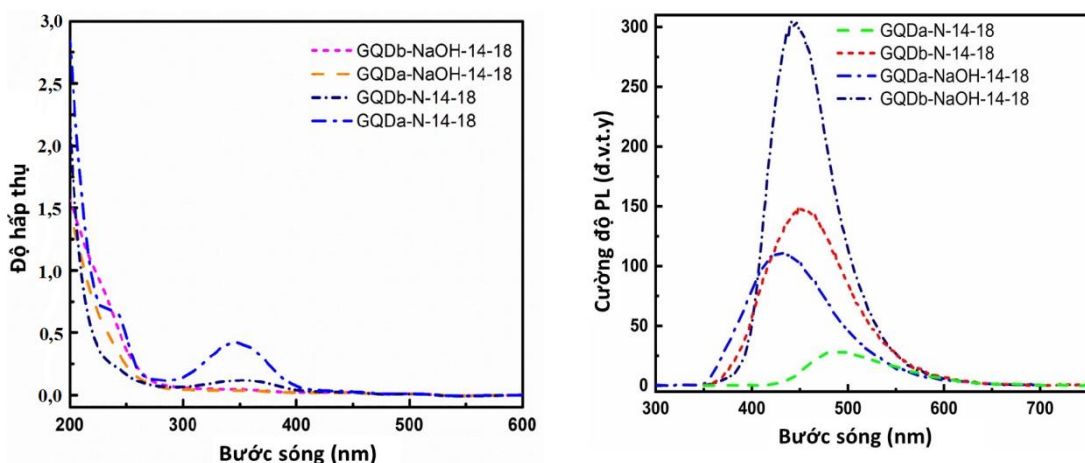
Hình 2 là phổ hấp thụ và phổ PL của hệ thống mẫu khi sử dụng cùng một lượng CA không đổi (2 g), nhưng thời gian nhiệt phân thay đổi, từ 5 phút đến 30 phút. Từ phổ hấp thụ (Hình 2 bên trái), có thể quan sát thấy rằng khi thời gian nhiệt phân CA tăng lên, đỉnh hấp thụ được dịch chuyển sang các bước sóng dài hơn. Điều này có thể cho thấy rằng GQDs chế tạo có kích thước lớn hơn. Phổ PL (Hình 2 bên phải) cho thấy rằng đỉnh của phổ phát xạ cũng dao động khoảng 20 nm tùy thuộc vào thời gian nhiệt phân.



Hình 2. Phổ Hấp thụ (trái) và phổ Huỳnh quang (phải) của các mẫu GQDs được chế tạo từ CA với các khoảng thời gian nhiệt phân thay đổi từ 5 phút đến 30 phút



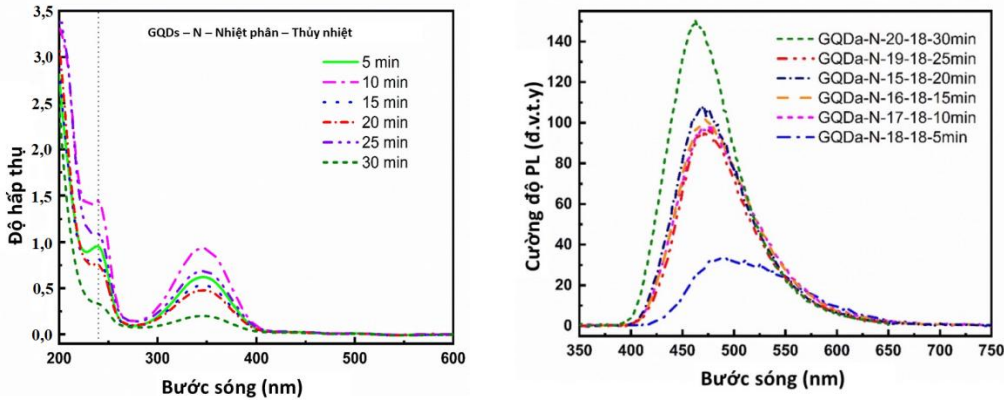
Hình 3. Phổ hấp thụ và huỳnh quang của các chấm lượng tử GQDs với các giá trị PH khác nhau
Thay đổi giá trị pH, đỉnh phát xạ không bị dịch chuyển xa, nhưng cường độ phát xạ tăng lên khi độ pH có giá trị cao hơn (Hình 3, bên phải)



Hình 4. Phổ Hấp Thụ (trái) và Phổ huỳnh quang (phải) của các chấm lượng tử GQDs và N-GQD

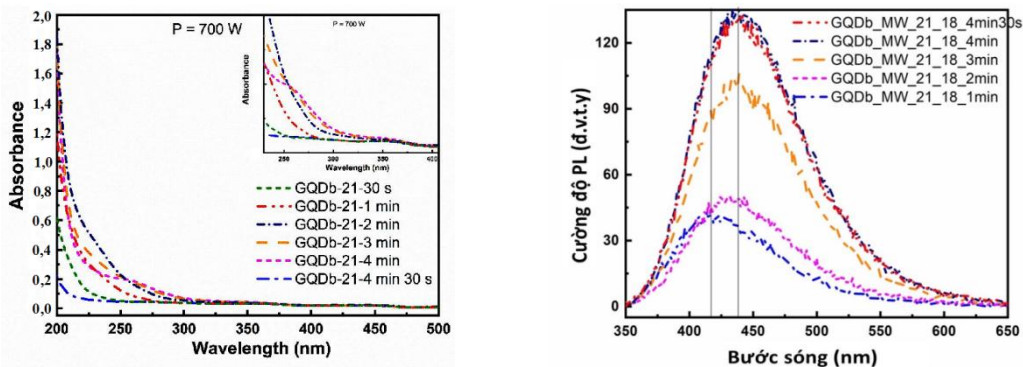
Hình 4 là phổ hấp thụ và phổ PL của mẫu N-GQD so với mẫu GQDs. Đỉnh tại vị trí bước sóng 200nm và ~ 250 nm do sự chuyển tiếp $\pi - \pi^*$ của liên kết thơm $C = C$, và bước sóng dài hơn ở 360 nm được gán cho sự chuyển tiếp $n - \pi^*$ của liên kết $C = N$, như được quan sát trong [18]. Phổ phát xạ của N-GQD nằm ở 480 - 500 nm do trạng thái chuyển tiếp hoặc khuyết tật $\pi^* - \pi$, không liên kết chuyển tiếp trạng thái cạnh, như được báo cáo trong [18].

Phổ hấp thụ và phổ PL của các mẫu N-GQD được chế tạo trong các khoảng thời gian nhiệt phân khác nhau, cho thấy các đỉnh hấp thụ ít thay đổi trong số các mẫu N-GQD này (Hình 5).

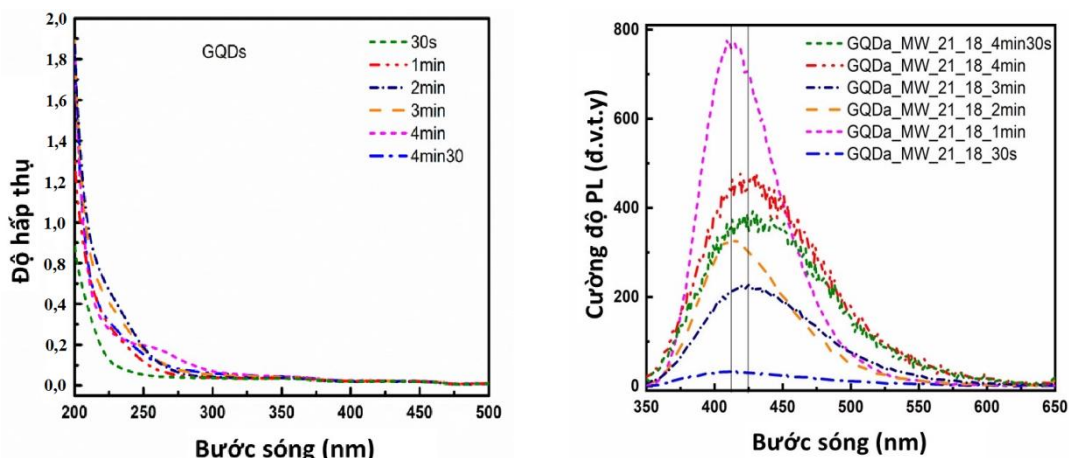


Hình 5. Phổ huỳnh quang của các chấm lượng tử N-GQD được chế tạo từ CA nhiệt phân trong các khoảng thời gian khác nhau từ (5 phút đến 30 phút) ở 200 °C

Khi sử dụng vi sóng để nhiệt phân CA ở các khoảng thời gian khác nhau, từ 30 giây đến 4 phút 30 giây, trên phổ hấp thụ, chúng tôi thấy rằng đối với các mẫu có thời gian nhiệt phân dài hơn, các cạnh hấp thụ được dịch chuyển về ~ 300 nm (Hình 6 bên trái). Điều này cho thấy rằng các GQDs được hình thành có kích thước lớn hơn, hoặc chúng có các trạng thái cạnh khác nhau so với các GQDs được chế tạo trong phần trước. Tuy nhiên, chúng vẫn phát ra ở vùng màu xanh với đỉnh ở ~ 450 nm (Hình 6 bên phải). Khi thay đổi công suất của lò vi sóng từ 500 W đến 800 W và thời gian phân hủy từ 90 s đến 5 min hoặc 6 min, phổ hấp thụ và phổ PL vẫn gần như không thay đổi (Hình 7). Những GQDs này chỉ phát ra ở vùng màu xanh, như một số tác giả khác đã công bố [11, 12, 18]. Tuy nhiên, đối với các mẫu N-GQD, đỉnh phổ phát xạ chuyển sang các bước sóng dài hơn (~ 500 nm) (Hình 8). Công suất lò vi sóng có thể sử dụng là 500 W trong 3 - 4 phút. Có thể thấy rằng sự pha tạp nitơ vào GQD cho phép thay đổi phổ phát xạ từ màu xanh (~ 450 nm) đến gần xanh (~ 500 nm).

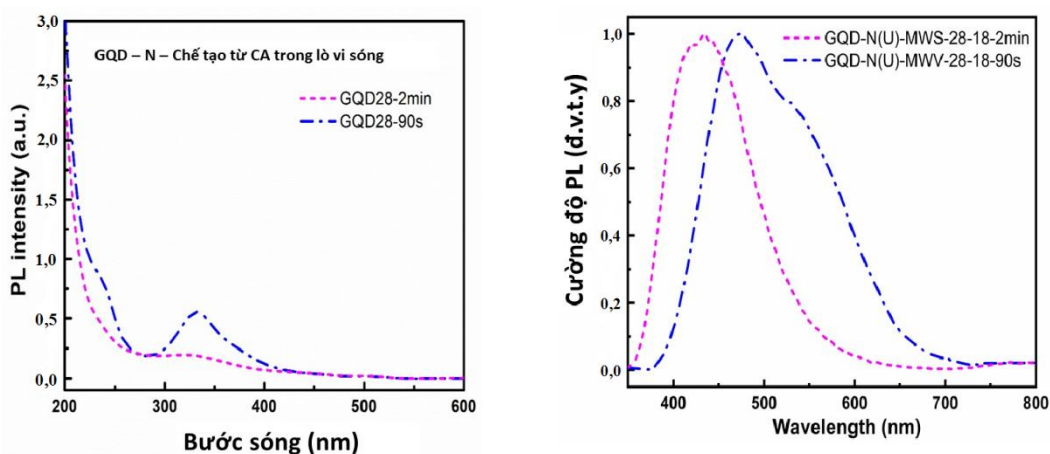


Hình 6. Phổ hấp thụ và phổ huỳnh quang của GQD được chế tạo từ CA khi nhiệt phân bằng lò vi sóng với thời gian khác nhau từ 1 phút đến 4 phút 30 giây, pH = 11



Hình 7. Phổ hấp thụ (trái) và phổ huỳnh quang của mẫu chấm lượng tử GQDs

Phổ được chế tạo từ CA khi CA rắn nhiệt phân trong lò vi sóng trong các khoảng thời gian khác nhau, từ 30 giây, 1 phút đến 4 phút 30 giây, sau đó thủy nhiệt trong dung dịch NaOH (khuấy trộn 10 Phút). Cường độ PL của các mẫu GQDs nhiệt phân trong thời gian 1 - 2 phút là mạnh nhất.

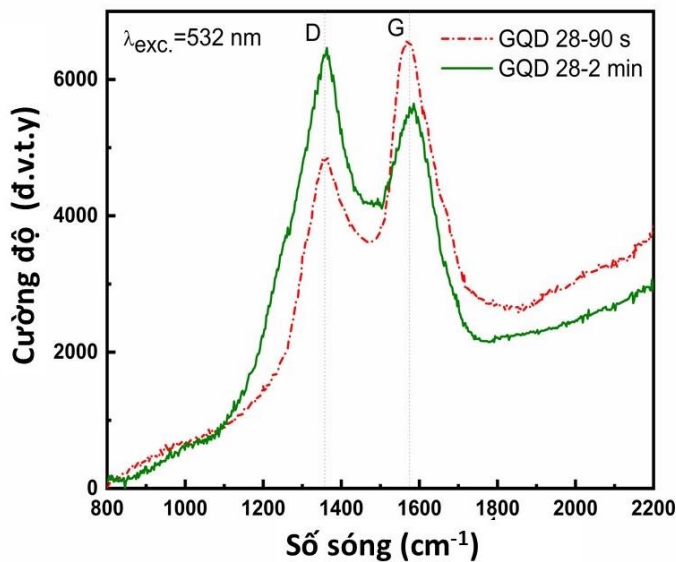


Hình 8. Phổ hấp thụ (trái) và phổ huỳnh quang của các N-GQD

Phổ được chế tạo từ CA được nhiệt phân trong lò vi sóng (700W) với các khoảng thời gian khác nhau, từ 90 giây hoặc 2 phút, sau đó nhỏ vào dung dịch Ure và thủy nhiệt (200 °C, 4 giờ). Cường độ huỳnh quang của GQDs với thời gian nhiệt phân 2 phút là lớn nhất.

Hình 9 là phổ Raman của các mẫu N-GQD trong dung dịch nước. Quang phổ Raman là công cụ quen thuộc để xác định sự hình thành GQDs. Raman thứ tự đầu tiên trong graphene, được gọi là dải G ($\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$), là chế độ kéo dài C-C sp^2 mặt phẳng thoát hóa kép thuộc về biểu diễn không thể đại diện E_{2g} [19]. Dải này tồn tại cho tất cả các hệ thống carbon sp^2 , bao gồm cacbon vô định hình, ống nano cacbon và than chì, ngoại trừ dây chuyền thay đổi dựa trên chất lượng mẫu [20]. Chiều rộng và vị trí của dải G thay đổi khi mật độ pha tạp các nguyên tố là thay

đổi và độ rộng dải G giảm đối xứng khi nồng độ electron tăng lên [21]. Một dải quan trọng khác là dải D gây rối loạn, xảy ra gần 1350 cm^{-1} cho năng lượng kích thích laser $2,41\text{ eV}$ [19]. Trên phổ Raman của các mẫu của chúng ta (Hình 9), hai đỉnh được quan sát thấy ở 1361 và 1576 cm^{-1} . Đỉnh ở 1576 cm^{-1} được gán đỉnh “G”, như được quan sát trong [22]. Nó tương ứng với quá trình tán xạ bậc 1 trong graphene xuất phát từ chế độ dao động kép thoái hóa (E_{2g}) khi truyền các dải quang theo chiều dọc (LO) và quang ngang (TO) phonon tại điểm in trong vùng Brillouin đầu tiên [23, 24]. Đỉnh tại 1361 cm^{-1} được gán cho đỉnh D [21]. Đỉnh D của phổ Raman xuất phát từ carbon "chưa được tổ chức" [23, 25] được liên kết với các khuyết tật hoặc các cạnh của graphene. Do đó, có thể lập luận rằng các mô hình GQDs và N-GQD được trình bày trong bài báo này phù hợp với tính chất GQD và GQD-N của chúng, và các giải thích thực nghiệm trong bài viết này có ý nghĩa thực tiễn.



Hình 9. So sánh Phổ Raman của N-GQD với các điều kiện chế tạo khác nhau

3. Kết luận

Các mẫu GQDs và GQD-N được chế tạo thành công bằng kết hợp nhiệt phân và thủy nhiệt trong môi trường khử mạnh, NaOH, để tạo ra GQDs, với sự trợ giúp của kỹ thuật vi sóng. Nồng độ CA tăng và thời gian nhiệt phân tăng làm tăng đỉnh phổ PL với các mẫu chế tạo. Ngoài ra, pH cũng ảnh hưởng lớn đến cường độ phổ PL cũng như phổ hấp thụ. Thời gian vi sóng thay đổi từ 30 giây đến 4 phút 30 giây cho thấy trên phổ hấp thụ, các mẫu có thời gian nhiệt phân dài hơn, các cạnh hấp thụ sẽ dịch chuyển về vùng bước sóng ngắn, tuy nhiên, chúng vẫn phát ra ở vùng màu xanh với đỉnh ở khoảng 450 nm . Kỹ thuật sử dụng sự hỗ trợ của lò vi sóng cho chất lượng mẫu tốt, nên phương pháp này là phương pháp phù hợp để sản xuất nhanh các GQD với số lượng lớn.

Lời cảm ơn. Nghiên cứu này được tài trợ bởi đề tài nghiên cứu khoa học công nghệ thường xuyên năm 2019 cấp cơ sở của Viện Khoa học vật liệu (IMS) viện Hàn Lâm khoa học và Công nghệ Việt Nam, mã số CSTX.01.19.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] L. Li, G. W, G. Yang, J. Peng, J. Zhao, and J.-J. Zhu, 2013. *Nanoscale*, **5**, 4015.
- [2] L. Lin, M. Rong, F. Luo, D. Chen, Y. Wang, and X. Chen, 2014. *Trends Anal. Chem.*, **54**, 83.
- [3] A. S. Mahasin, A. Arundithi, H. Lin, L. H. Kok, and C. Peng, 2014. *J. Mater. Chem. C*, **2**, 6954.
- [4] V. O. Manila, P. K. Vijayamohanan, and A. Subbiah, 2017. *Applied Materials Today*, **9**, 350.
- [5] Z. Wenbin, T. Libin, X. Jinzhong, J. Rongbin, L. Lin, R. Lukas, and L. P. Shu, 2017. *Appl. Phys. Lett.*, **110**, 221901.
- [6] L. Zhimin, Q. Guangqin, C. Keyu, Z. Min, Y. Lihui, Z. Xinwen, H. Wei, and W. Lianhui, 2016. *Adv. Funct. Mater.*, **26**, 2739.
- [7] L. Wang, W. Yanli, X. Tao, L. Haobo, Y. Chenjie, L. Yuan, L. Zhen, C. Zhiwen, P. Dengyu, S. Litao & W. Minghong, 2014. *Nature Communication*, **5**, 5357.
- [8] B. Mitchell, B. J. Siobhan, and N. Thomas, 2014. *Part. Syst. Charact.*, **31**, 415.
- [9] N.C. Khang, V.Q. Trung, L.T. Hang, N.T.T. Ha, N.T. Lien, D.T.T. Phuong, K.T.B. Ngoc, and N.V. Minh, 2014. *Journal of Science of HNUE: Mathematical and Physical Sci.*, **59**, 144.
- [10] Ritter, K. A. & Lyding, 2009. *J. W. Nat. Mater*, **8**, 235.
- [11] Y. Dong, J. Shao, C. Chen, et al., 2012. *Carbon*, **50** (12), 4738.
- [12] D. Qu, M. Zheng, L. Zhang, et al., 2014. *Scientific Reports*, **4**, 5294.
- [13] D. Yongqiang, S. Jingwei, C. Congqiang, L. Hao, W. Ruixue, C. Yuwu, L. Xiaomei Lin, C. Guonan, B, 2012. *Carbon*, **50**, 4738.
- [14] W. Xu, T. Fei, W. Wenxue, C. Jiao, W. Min and Z. X. Julia, 2013. *J. Mater. Chem. C*, DOI: 10.1039/c3tc30820k.
- [15] L. Qian, G. Beidou, R. Ziyu, Z. Baohong, and G. R. Jian, 2013. *Nano Lett.*, **13**, 2436.
- [16] T. Libin, J. Rongbin, L. Xueming, B. Gongxun, L. P. Chao, H. Jianhua, L. Jingyu, J. X. Hong, T. S. Kar, Y. Zhibin, and L. P. Shu, 2014. *ACS Nano*, **8**(6), 6312.
- [17] R. Gone and P.K. Girl, 2016. *J. Mater. Chemistry C*, **4**, 10852.
- [18] P.A. Fitri, A. H. Akfany, I. Ferry, O. Takashi & O. Kikuo, 2016. *Scientific Reports*, **6**:21042, DOI: 10.1038/srep21042.
- [19] Tuinstra F and Koenig J L, 1970. *J. Chem. Phys.* **53** 1126.
- [20] Jorio A, Dresselhaus M S, Saito R and Dresselhaus, 2011. *Weinheim: Wiley*.
- [21] B. B. Ryan, C. G. Luiz and N. Lukas, 2015. *J. Phys.: Condens. Matter*, **27** 083002 (26pp).
- [22] Dai W, Lei Y, Xu M, Zhao P, Zhang Z, Zhou J, 2017. *Scientific Reports*, **7**: 12872.
- [23] Beams R, Cancado LG, Novotny L, 2011. *Nano Lett.* **11**:1177.
- [24] Tuinstra F, 1970. Raman Spectrum of Graphite. *Journal of Chemical Physics*, **53**: 1126.
- [25] Ferrari AC, Meyer JC, Scardaci V, Casiraghi C, Lazzeri M, Mauri F, Piscanec S, Jiang D, Novoselov KS, Roth S, Geim AK, 2006. *Physical Review Letters*, **97**: 187401.

ABSTRACT

Synthesis of graphene quantum dots and Nitrogen-doped graphene quantum dots: Raman characterization and their optical properties

Nguyen Hai Yen¹, Le Xuan Hung², Pham Nam Thang¹, Phan Ngoc Hong³
and Pham Thu Nga²

¹*Institute of Materials Science, Vietnam Academy of Science and Technology*

²*Institute of Theoretical and Applied Research, Duy Tan University, Vietnam*

³*High Development Center, Vietnam Academy of Science and Technology*

In this report we present completely new results on the improvement of the method of producing graphene quantum dots (GQDs) and nitrogen-doped graphene quantum dots (GQD-N), by using the microwave with different powers and durations, from citric acid and urea. This is a new and unprecedented method of fabrication. The use of microwaves has allowed ultra-fast fabrication of GQDs and nitrogen doped GQDs. These GQDs had their characteristics identified by Raman scattering spectra for the characteristic C-C graphene vibration mode (G-peak) and defects of GQDs (D-peak). The absorption spectra of GQDs samples were fabricated under different conditions, with an expectation of different sizes, to be compared and analyzed. These absorption spectra were also compared with those of the GQD-N produced under the same conditions. The absorption mechanism of GQDs and GQD-N is presented in detail. Measurements of the photoluminescence spectra in GQDs and GQD-N have also been recorded and analyzed. The fluorescence mechanism will be presented, explained, and compared with that of authors in other international publications. Some of the TEM and HR-TEM images of these two samples were also presented to confirm the shape, size and in-plane spacing lattice of the GQD structure.

Keywords: quantum dots, graphene, fluorescence.