BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Chu Anh Tuấn

CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU VÀ TÍNH CHẤT QUANG CÁC CHẤM LƯỢNG TỬ ZnS PHA TẠP (Ce, Eu) VÀ CÁC CHẤM LƯỢNG TỬ TRÊN CƠ CƠ SỞ CdSe, CdS PHÂN TÁN TRONG NƯỚC VÀ BỌC SILICA

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ VẬT LÝ CHẤT RẮN Mã số: 9440104

Hà Nội, 2025

Công trình được hoàn thành tại: Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam
Người hướng dẫn khoa học: 1. Người hướng dẫn 1: PGS TS Chu Việt Hà , Trường Đại học Sư phạm, Đại học Thái Nguyên 2. Người hướng dẫn 2: PGS TS Trần Hồng Nhung , Viện Vật lý, Viện HLKH&CN Việt Nam
Phản biện 1:
Phản biện 2:
Phản biện 3:
Luận án được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện họp tại Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam vào hồi giờ, ngày tháng năm)
Có thể tìm hiểu luận án tại:
 Thư viện Học viện Khoa học và Công nghệ Thư viện Quốc gia Việt Nam

MỞ ĐẦU

Sự tiến bộ của nghiên cứu và công nghệ nano đã đem lại các hệ vật liệu đánh dấu huỳnh quang mới, mang đặc tính chói và sự bền quang học vượt trội so với các chất huỳnh quang hữu cơ truyền thống. Các hệ vật liệu đó là những hạt nano phát quang được chế tạo từ các vật liệu bán dẫn, hay được biết đến với tên gọi chung là các hạt nano chấm lượng tử. Sự xuất hiện của lớp vật liệu cho đánh dấu hay dán nhãn huỳnh quang này đóng một vai trò quan trọng trong nghiên cứu các quá trình xảy ra đối với các đối tượng sinh học như tế bào và phân tử; cũng như nghiên cứu cho các ứng dụng trong lĩnh vực chiếu sáng.

Trong vài thập kỷ qua, các chấm lượng tử ngày càng nhận được sự quan tâm của các nhà nghiên cứu do ứng dụng rộng rãi trong thực tế và tầm quan trọng của chúng trong nghiên cứu cơ bản. Chấm lượng tử thường đề cập đến là các tinh thể nano bán dẫn có bán kính nhỏ hơn hoặc gần bằng bán kính Bohr exciton. Do hiệu ứng kích thước lượng tử và hiệu ứng bề mặt, khi bán kính của chấm lượng tử tăng hoặc giảm, độ rộng vùng cấm (khe năng lượng – band gap) sẽ giảm hoặc tăng, điều này được thể hiện dưới dạng dịch chuyển đỏ hoặc dịch chuyển xanh của phổ hấp thụ và phổ huỳnh quang ở cấp độ vĩ mô. Ngoài ra, diện tích bề mặt riêng sẽ giảm hoặc tăng, dẫn đến những thay đổi về năng lượng và các trạng thái bề mặt, cuối cùng ảnh hưởng đến sự ổn định của chấm lượng tử. Các tính chất của các chấm lượng tử được biết đến có liên quan chặt chẽ đến kích thước hạt. Vì vậy, các nhà nghiên cứu thường kiểm soát kích thước của chấm lượng tử bằng cách thay đổi các điều kiện hoặc phương pháp tổng hợp.

Việc nghiên cứu các tính chất quang các chấm lượng tử là một lĩnh vực được chú trọng quan tâm phát triển do tính linh hoạt dễ điều khiển tính chất của loại vật liệu này. Màu sắc phát xạ tương ứng bước sóng huỳnh quang của các chấm lượng tử dễ dàng điều chỉnh được bằng cách thay đổi thành phần hoá học và kích thước hạt. Do đó, các chấm lượng tử hứa hẹn đáp ứng các ứng dụng tiềm năng không chỉ trong lĩnh vực chiếu sáng và hiển thị màu, mà còn trong các hệ thống thiết bị linh kiện quang điện tử, quang xúc tác, và cả dán nhãn sinh học, thích ứng với nhiều lĩnh vực công nghệ và y học trong tương lai.

Hiệu ứng giam giữ lượng tử (hay hiệu ứng giam cầm lượng tử) được biết đến là hiệu ứng kích thước lượng tử – xảy ra trong các hạt nano bán dẫn khi kích thước hạt ở cỡ vài đến vài chục nano mét và có thể so sánh được với bán kính Bohr exciton của vật liệu bán dẫn khối tương ứng, khi đó phổ giá trị năng lượng của các hạt tải và các chuẩn hạt bị lượng tử hoá và trở nên trở nên rời rạc – do các hạt tải và các chuẩn hạt bị giới hạn không gian chuyển động. Hiện tượng này làm cho các chấm lượng tử có độ rộng vùng cấm mở rộng thêm so với độ rộng vùng cấm chất bán dẫn khối và bị phụ thuộc vào kích thước hạt. Do đó, các chấm lượng tử có thể được thiết kế để phát xạ ra màu sắc của phổ phát xạ huỳnh quang cụ thể, có thể từ vùng sóng cực tím (UV) đến hồng ngoại gần (NIR), bằng cách chọn một kích thước và vật liệu cơ bản thích hợp. Hơn nữa, các nghiên cứu cho thấy, các chấm lượng tử còn có hiệu suất phát quang cao, không bị tẩy quang và bền trong các thí nghiệm kéo dài nên càng được chú trọng nghiên cứu.

Ngoài các ưu điểm kể trên, một số hạn chế của các chấm lượng tử còn được biết đến là trong nhiều trường hợp phát xạ bề mặt còn chiếm ưu thế do kích thước nhỏ, giải phát xạ rộng nên tính đơn sắc kém. Những nhược điểm này có thể được khắc phục điều chỉnh bằng nhiều cách khác nhau, như thụ động hoá bề mặt chúng bằng cách bọc một lớp vỏ là vật liệu bán dẫn khác có độ rộng vùng cấm lớn hơn độ rộng vùng cấm của vật liệu bán dẫn lõi ra bên ngoài; hoặc, có thể bọc thêm một lớp vỏ polymer mà không làm ảnh hưởng đến tính chất quang của các chấm lượng tử. Ngoài ra, các nghiên cứu cho thấy có thể pha tạp vào mạng nền của những vật liệu chấm lượng tử bằng các kim loại chuyển tiếp hay các nguyên tố đất hiếm cũng cải thiện được các nhược điểm của chúng; hơn nữa, việc pha tạp còn có thể thay đổi dải hấp thụ quang học và bước sóng phát xạ huỳnh quang của vật liệu.

Các chấm lượng tử được chế tạo từ các vật liệu là hợp chất bán dẫn của nhóm A^{II}B^{VI} đã và đang là một trong những đối tượng được quan tâm hàng đầu trong các loại vật liệu nano bởi chúng là các chất bán dẫn có cấu trúc vùng cấm thẳng, thích hợp với các nguồn kích thích quang hiện có. Các chấm lượng tử thuộc nhóm này phải kể đến các vật liệu như CdS (cadmium sulfide), CdSe (cadmium selenide) và CdTe (Cadmium telluride) – với độ rộng vùng cấm của bán dẫn khối lần lượt là 2,49 eV, 1,8 eV và 1,5 eV; nên khi ở kích thước nano mét, các bán dẫn này có thể phát xạ huỳnh quang ở bất kỳ bước sóng nào trong vùng nhìn thấy. Bên cạnh các chấm lượng tử CdSe với một lượng khổng lồ các công trình nghiên cứu về tính chất, phương pháp chế tạo cũng như khả năng ứng dụng, các chấm lượng tử CdS cũng là một trong những vật liệu bán dẫn A^{II}B^{VI} tiêu biểu, đã được nghiên cứu ở Việt nam từ những năm 2000 và có nhiều thành tựu đáng kể. So với các chấm lượng tử CdSe, việc chế tạo các chấm lượng tử CdS là khó hơn để tạo ra các chấm lượng tử có kích thước phân bố đều và ít bị ảnh hưởng bởi trạng thái bề mặt. Các chấm lượng tử CdS, cùng với các chấm lượng tử A^{II}B^{VI} trên nền nguyên tố Cadmium khác có các đặc tính quang học độc đáo khác với bán dẫn khối, như độ rộng vùng cấm hiệu dụng có thể điều khiển được, hiệu ứng tách điện tích mạnh, độ dịch chuyển Stokes lớn và độ ổn định quang học tốt. Những đặc tính này cho thấy tiềm năng đáng kể của chúng đối với các ứng dụng trong đầu dò huỳnh quang, cảm biến, pin mặt trời, điốt phát quang (LED) và các lĩnh vực khác.

Các vật liệu quang pha tạp đất hiếm đã thu được nhiều thành tựu đáng kể trong nghiên cứu cũng như trong ứng dụng. Tuy nhiên, đối với vật liệu chấm lượng tử pha tạp vẫn còn là đề tài hấp dẫn vì các nghiên cứu đối với các chấm lượng tử pha tạp mới được thực hiện trên một số các hệ chấm lượng tử như ZnO hay carbon. Các chấm lượng tử loại này đã được nghiên cứu và hứa hẹn là các vật liệu tiềm năng cho các ứng dụng làm cảm biến và theo dõi tế bào, quang xúc tác, pin mặt trời, thiết bị quang điện tử,.. Như vậy, nếu mở rộng việc pha tạp đối với các hệ chấm lượng tử khác sẽ cho ra các hệ vật liệu với nhiều tính chất mới, hứa hẹn nhiều tiềm năng trong các ứng dụng khác nhau.

Trong họ bán dẫn $A^{II}B^{VI}$, bán dẫn ZnS (Zinc Sulfide) được tập trung nghiên cứu nhiều vì đây là chất bán dẫn cũng có vùng cấm thẳng, độ rộng vùng cấm lớn ($E_g \sim 3,68eV$ ở nhiệt độ phòng), có độ bền nhiệt độ cao... nên có thể sử dụng làm lớp vỏ cho các chấm lượng tử cấu trúc lõi/vỏ với lõi là các chất bán dẫn có độ rộng vùng cấm nhỏ hơn; hoặc làm nền chủ cho các chấm lượng tử pha tạp. Do đó các chấm lượng tử ZnS và nhóm $A^{II}B^{VI}$ cấu trúc lõi/vỏ và cấu trúc được pha tạp sẽ mở ra nhiều ứng dụng hữu ích. Bên cạnh khả năng nổi trội là các các chất đánh dấu, các chấm lượng tử khi được pha tạp sẽ tạo ra hệ vật liệu có phát xạ huỳnh quang ở các bước sóng dài hơn như đỏ và đỏ xa, có thể ứng dụng trong các thiết bị chiếu sáng rắn cũng như tăng khả năng tự sản xuất các vật liệu huỳnh quang ở nước ta. Các chấm lượng tử ZnS ZnS phù hợp làm vật liệu chủ để pha tạp các ion kim loại chuyển tiếp hoặc ion đất hiếm như Mn^{2+} , Eu^{3+} , Ce^{3+} , Sm^{3+} , Tb^{3+} , ..., làm thay đổi màu sắc phát xạ huỳnh quang của các chấm lượng tử.

Cho đến hiện tại, nhiều phương pháp tổng hợp khác nhau đã được sử dụng để tổng hợp các chấm lượng tử nói chung và các chấm lượng tử A^{II}B^{VI} nói riêng, chẳng hạn như phương pháp tạo bọt nóng, phương pháp lò phản ứng điều khiển động bằng chất lỏng và phương pháp nhũ tương pha nội cao, hay nhiều các phương pháp khác. Tuy nhiên, trong một số lĩnh vực nhất định, đặc biệt là đầu dò huỳnh quang và y học lâm sàng, các ứng dụng này thường đòi hỏi tác nhân phải là các chấm lượng tử phân tán trong nước (hay còn gọi là "tan trong nước" – "water – soluble"). Do đó, việc áp dụng chấm lượng tử trong môi trường sinh học cũng đưa đến nhiều thách thức. Các chấm lượng tử được điều chế trong dung môi hữu cơ cần phải biến đổi hóa học bề mặt để chúng trở thành các chấm lượng tử phân tán được trong nước cho các ứng dụng sinh học. Ngoài ra, trong quá trình điều chế hữu cơ, việc xử lý sau dung môi hữu cơ sẽ gây ô nhiễm môi trường rất nghiêm trọng, đặc biệt là trong quá trình điều chế trên quy mô lớn. Việc tạo pha nước cho các chấm lượng tử nhận được nhiều sự chú ý hơn, chẳng hạn như phương pháp thủy nhiệt, phương pháp vi sóng, phương pháp vi phản ứng, v.v. Tuy nhiên, hiện nay cả hai phương pháp tổng hợp chấm lượng tử pha hữu cơ và phương pháp tổng hợp chấm lượng tử pha hữu cơ và phương pháp tổng hợp chấm lượng tử pha hữu cơ và phương pháp tổng hợp chấm lượng tử pha hữu cơ và phương pháp tổng hợp chấm lượng tử pha hữu cơ và phương pháp tổng hợp chấm lượng tử pha hữu cơ và phương pháp thủ nhật định và vẫn cần được nghiên cứu.

Nhằm giảm thiểu tính độc hại của các chấm lượng tử và hướng tới ứng dụng trực tiếp cho đánh dấu và hiện ảnh sinh học, nhiều nhóm nghiên cứu đã tập trung chế tạo các chấm lượng tử trực tiếp trong môi trường nước và thực hiện ở nhiệt độ thấp hơn. Nhóm nghiên cứu của PGS Chu Việt Hà (Trường Đại học Sư phạm, Đại học Thái Nguyên) trong khoảng hơn 10 năm qua đã thực hiện nghiên cứu chế tạo các chấm lượng tử CdSe và CdSe/CdS trực tiếp trong nước sử dụng hoá chất sạch, an toàn và ở nhiệt độ dưới 100 °C. Các nghiên cứu đã thu được nhiều kết quả tốt, đã chế tạo thành công các nano tinh thể bán dẫn CdSe và CdSe/CdS phân tán trong nước sử dụng citrate làm chất điều khiển kích thước [30-32], với hiệu suất lượng tử và có độ ổn định quang cao, cường độ phát quang không giảm sau nhiều tháng bảo quản. Tuy nhiên, để hệ các chấm lượng tử CdSe/CdS đáp ứng tốt cho ứng dụng đánh dấu sinh học, cần tiếp tục nghiên cứu thu hẹp độ vạch phổ huỳnh quang của các chấm lượng tử, nghiên cứu ổn định bề mặt và nâng cao hiệu suất phát xạ cũng như kéo dài tuổi thọ huỳnh quang của chúng. Để đưa các chấm lượng tử bán dẫn vào các ứng dụng thực tiễn, vẫn cần tiếp tục nghiên cứu hoàn thiện quy trình chế tạo, tìm thêm các điều kiện chế tạo để tạo ra các chấm lượng tử có chất lượng cao.

Ngoài việc biến đổi bề mặt các chấm lượng tử để chúng phân tán được trong nước hoặc chế tạo các chấm lượng tử trực tiếp trong môi trường nước, các chấm lượng tử cũng có thể được bao bọc thêm bởi một lớp vỏ trơ như lớp vật liệu silica (SiO₂) giúp chúng trở nên tương thích sinh học. Lớp vỏ vật liệu SiO₂ này không những hạn chế được một số nhược điểm được biết đến của các chấm lượng tử như độ độc hại và hiện tượng nhấp nháy mà do có đặc tính trơ nên nó không bị ảnh hưởng bởi phản ứng oxi hóa khử bề mặt của chấm lượng tử. Hơn thế nữa, lớp vật liệu vỏ silica là trong suốt trong vùng ánh sáng nhìn thấy nên không ảnh hưởng đến phát xạ của các chấm lượng tử. Bằng kỹ thuật được lựa chọn phù hợp, một số lượng lớn các chấm lượng tử có thể được đưa vào trong một hạt nano silica sẽ làm cho nó có độ chói được tăng cường và làm tín hiệu quang được khuếch đại lên so với các chấm lượng tử đơn, hứa hẹn cải thiện độ nhạy khi phân tích quang học. Ngoài ra, lớp SiO₂ cũng sẽ làm tăng độ bền của vật liệu chấm lượng tử dưới kích thích của các bức xạ tử ngoại. các chấm lượng tử cũng sẽ có độ bền cơ, điện, hóa cao hơn khi được bọc thêm một lớp vỏ bọc silica.

Các hạt nano silica được chế tạo chứa các chấm lượng tử sẽ trở thành một chất đánh dấu tương tự như các hạt nano silica chứa các tâm màu hữu cơ. Các hạt nano silica chứa các tâm hữu cơ đã được nhóm nghiên cứu của PGS Trần Hồng Nhung và PGS Nghiêm Thị Hà Liên nghiên cứu chế tạo tại Trung tâm Điện tử học lượng tử (Viện Vật lý,Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam) và đã được ứng dụng cho đánh dấu một số đối tượng sinh học. Tuy nhiên, việc nghiên cứu chế tạo các hạt nano silica chứa các chấm lượng tử bán dẫn vẫn là một nội dung nghiên cứu mới cần quan tâm nghiên cứu một cách có hệ thống để đưa đến nhiều hơn các ứng dụng của các chấm lượng tử.

Xuất phát từ những thực tế kể trên, đề tài luận án sẽ tập trung vào hai hướng nghiên cứu chính: *i*/ Nghiên cứu các chấm lượng tử ZnS pha tạp các ion đất hiếm cho các ứng dụng phát sáng; và *ii*/ nghiên cứu các chấm lượng tử trên cơ sở các chất bán dẫn CdSe, CdSe phân tán trong nước và bọc silica định hướng cho các ứng dụng đánh đấu huỳnh quang y-sinh.

Tên luận án được chọn là: "Chế tạo và nghiên cứu và tính chất quang các chấm lượng tử ZnS pha tạp (Ce, Eu) và các chấm lượng tử trên cơ cơ sở CdSe, CdS phân tán trong nước và bọc silica".

Mục tiêu nghiên cứu của luận án

 Chế tạo được và khảo sát các đặc trưng quang lý các chấm lượng tử ZnS pha tạp các ion đất hiếm Ce và Eu cho các ứng dụng phát xạ

 Chế tạo được và nghiên cứu các tính chất quang các chấm lượng tử như CdSe, CdSe/CdS, CdS, CdS/ZnS phân tán trong nước giảm thiểu các hóa chất độc hại thích hợp làm các chất đánh dấu huỳnh quang.

 Chế tạo được và nghiên cứu các đặc trưng tính chất các hạt nano silica chứa các chấm lượng tử định hướng ứng dụng đánh dấu sinh học.

Phương pháp nghiên cứu

- Thực nghiệm chế tạo các mẫu bằng các phương pháp hoá học.

 Các phương pháp thực nghiệm xác định hình thái và cấu trúc của vật liệu; các phép đo quang để khảo sát các tính chất quang của vật liệu.

- Phân tích các dữ liệu thực nghiệm.

Nội dung nghiên cứu

i/ Nghiên cứu chế tạo và khảo sát các đặc trưng quang lý các chấm lượng tử ZnS pha tạp các ion đất hiếm Ce và Eu cho các ứng dụng phát xạ.

ii/ Nghiên cứu chế tạo và các tính chất quang các chấm lượng tử tổng hợp từ các hợp chất chất bán dẫn nhóm A^{II}B^{VI} (CdSe, CdSe/CdS, CdS, CdS/ZnS) phân tán trong nước sử dụng hóa chất an toàn thích hợp làm các chất đánh dấu huỳnh quang.

iii/ Nghiên cứu chế tạo và các đặc điểm các hạt nano silica chứa các chấm lượng tử bằng phương pháp Stöber định hướng ứng dụng đánh dấu y – sinh

Những kết quả mới của luận án

i/ Luận án "*Chế tạo và nghiên cứu tính chất quang các chấm lượng tử ZnS pha tạp (Ce, Eu)* và các chấm lượng tử trên cơ sở CdSe, CdS phân tán trong nước và bọc silica" là luận án đầu tiên ở Việt Nam tập trung nghiên cứu chế tạo các chấm lượng tử ZnS đồng pha tạp các nguyên tố đất hiếm là Ce và Eu cho các ứng dụng phát xạ ánh sáng trắng; đồng thời đã khảo sát cơ chế truyền năng lượng của các ion đất hiếm này trong mạng nền chấm lượng tử ZnS.

ii/ Luận án cũng đã nghiên cứu chế tạo các chấm lượng tử A^{II}B^{VI} trực tiếp trong môi trường nước sử dụng citrate làm chất hoạt động bề mặt để điều khiển kích thước – giảm thiểu độc hại và nguy hiểm so với việc tổng hợp các chấm lượng tử trong dung môi hữu cơ ở nhiệt độ cao. Cụ thể là đã chế tạo các hệ chấm lượng tử CdSe/CdS và CdS/ZnS có màu phát xạ theo kích thước của chấm lượng tử được điều khiển qua nồng độ citrate và nhiệt độ tổng hợp thấp hơn nhiệt độ sôi của nước. Đặc biệt, lần đầu tiên các chấm lượng tử này được chế tạo ở nhiệt độ 4 °C.

iii/ Luận án cũng đã nghiên cứu tổng hợp các hạt nano silica chứa các chấm lượng tử phân tán trong nước bằng phương pháp Stöber một cách có hệ thống trên các điều kiện ban đầu, làm tăng khả năng ứng dụng cho các chấm lượng tử. Cụ thể là đã chế tạo các hạt nano CdSe/CdS/SiO₂ và CdS/ZnS/SiO₂ định hướng cho các ứng dụng đánh dấu.

Chương 1 TỔNG QUAN CÁC VẤN ĐỀ NGHIÊN CỨU

1.1. Các tính chất và một số vấn đề liên quan đến chấm lượng tử

1.1.1. Đôi nét về chấm lượng tử và hiệu ứng giam giữ lượng tử

Trong các chấm lượng tử, các hạt tải là các electron, lỗ trống hoặc exciton bị giới hạn trong cả ba chiều. Các hệ này được mô tả như là các hạt bị giam giữ trong một giếng thế ba chiều vô hạn: thế năng bằng không ở mọi nơi trong giếng và vô hạn ở thành giếng. Sự giam giữ lượng tử của các hạt mang điện phá võ các mức năng lượng của chúng theo chiều bị giam giữ và do đó làm thay đổi mật độ trạng thái theo năng lượng của các hạt mang điện tích.

Hiện nay, lý thuyết về các chấm lượng tử đã được xây dựng hoàn chỉnh. Các quá trình vật lý xảy ra trong một chấm lượng tử và biểu hiện các đặc tính ra bên ngoài đã được hiểu và nhận biết sâu sắc. Kích thước một chấm lượng tử bán dẫn hoàn toàn có thể đánh giá được thông qua phổ hấp thụ quang học hoặc phổ kích thích huỳnh quang của nó. Các đặc tính quang lý của chấm lượng tử hoàn toàn được giải thích về mặt cơ chế thông qua cơ học lượng tử.

1.1.2. Các mức năng lượng của hạt tải trong các chấm lượng tử

Các mức năng lượng của các chuẩn hạt trong chấm lượng tử bị thay đổi so với vật liệu bán dẫn khối do hiệu ứng giam giữ lượng tử xảy ra đối với các hạt này khi kích thước vật liệu là nhỏ và so sánh được với bước sóng de Broglie của chúng, hoặc so sánh được với bán kính Bohr của exciton trong chất bán dẫn. Dựa vào phương pháp gần đúng biến thiên người ta tìm thấy năng lượng ở trạng thái cơ bản (1s1s) của cặp điện tử - lỗ trống trong chấm lượng tử ở trạng thái giam giữ mạnh có thể biểu diễn đưới dạng (công thức Kayanuma):

$$E_{lsls} = E_{g} + \frac{\hbar^{2}\pi^{2}}{2\mu a^{2}} - 1.786 \frac{e^{2}}{\epsilon a} - 0.248 R_{y}^{*}$$

Trong đó E_{1s1s} biểu diễn năng lượng ở trạng thái cơ bản (1s1s) của của cặp điện tử - lỗ trống, E_g là độ rộng vùng cấm của bán dẫn khối tương ứng, ħ là hằng số Planck rút gọn, µ là khối lượng rút gọn của

exciton hay cặp điện tử lỗ trốn, a là bán kính Bohr exciton, e là điện tích cơ bản ε là hằng số điện môi của vật liệu, R_y^* là năng lượng Rydberg exciton.

1.1.3. Các đặc tính quang của chấm lượng tử

Do hiệu ứng giam giữ lượng tử, các chấm lượng tử thường có bờ hấp thụ hoặc đỉnh hấp thụ thứ nhất bị dịch về phía sóng ngắn so với bờ hấp thụ của chất bán dẫn khối. Dựa vào phổ hấp thụ quang học thực nghiệm, người ta có thể đánh giá kích thước của các chấm lượng tử. Các chấm lượng tử thường có phổ hấp thụ rộng, cho phép chúng được kích thích bởi ánh sáng có bước sóng bất kỳ với điều kiện bước sóng kích ngắn hơn so với bước sóng huỳnh quang của vật liệu. Điều này có nghĩa là các chấm lượng tử có màu phát xạ huỳnh quang khác nhau có thể được kích thích bởi cùng một nguồn ánh sáng đơn sắc hoặc từ cùng một nguồn kích.

Các chấm lượng tử cũng giống như vật liệu bán dẫn khối có phổ phát xạ huỳnh quang phụ thuộc vào khe năng lượng hay độ rộng vùng cấm. Mặc dù vậy, điểm khác biệt quan trọng là các chấm lượng tử từ cùng một loại vật liệu có thể phát ra nhiều màu sắc huỳnh quang khác nhau, tùy thuộc vào kích thước của chúng. Hiệu ứng giam giữ lượng tử làm cho độ rộng vùng cấm hiệu dụng tăng khi kích thước của chấm lượng tử giảm. Kết quả là, phát xạ huỳnh quang cũng bị dịch về phía bước sóng ngắn (dịch về phía xanh) khi kích thước của các chấm lượng tử giảm.

Các tính chất quang học điều khiển được dựa trên kích thước của các chấm lượng tử làm cho chúng có nhiều nhiều ứng dụng như hiện ảnh sinh học, pin mặt trời, đèn LED, laser diode và diod phát quang. Các nghiên cứu lý thuyết và thực nghiệm đã chỉ ra rằng thời gian sống phát quang tương ứng với các chuyển đổi exciton trong các chấm lượng tử dao động từ hàng chục đến hàng trăm nano giây, lớn hơn nhiều so với thời gian phát quang của các exciton trong vật liệu khối, thường dao động từ vài trăm pico giây đến dưới nano giây. Các chấm lượng tử có cấu trúc nano lõi/vỏ, hiệu suất lượng tử có thể đạt 70–80% do hạn chế về trạng thái bề mặt và liên kết lơ lửng của chất bán dẫn lõi. Hiện tượng nhấp nháy của các chấm lượng tử có thể được hạn chế khi các chấm lượng tử được bọc bằng một lớp vỏ trơ khác.

1.1.4. Độc tính của các chấm lượng tử

Các chấm lượng tử dựa trên chất bán dẫn như CdSe, CdS và CdTe thường gây hại cho tế bào và các vật thể sinh học. Nhiều nghiên cứu đã chỉ ra rằng chúng có độc tính cao. Các chấm lượng tử được phủ các phân tử như axit mercaptoacetic, axit mercaptopropionic, axit 11-mercaptoundecanoic và 2-aminoethanethiol có thể tạo ra các ion độc hại như Cd⁺² và S⁻². Một số phương pháp để giảm độc tính của các chấm lượng tử được biết đến bao gồm phủ các chấm lượng tử bằng protein BSA hay polyethylene glycol (PEG); hoặc bocchúng bằng một lớp vỏ trơ như như lớp vỏ silica.

1.2. Vật liệu phát quang và các chấm lượng tử pha tạp ion đất hiếm

1.2.1. Các ion đất hiếm trong nền rắn

Đã có nhiều nghiên cứu về các chấm lượng tử được pha tạp với các ion kim loại chuyển tiếp hoặc các ion đất hiếm. Sự pha tạp này cung cấp thêm các hạt tải cho các chấm lượng tử, và các tâm tạp chất có thể tương tác với các cặp electron-lỗ trống của các chấm lượng tử làm xảy ra sự truyền năng lượng từ các chấm lượng tử đến các tâm tạp chất. Do đó, các tâm tạp chất này không ảnh hưởng đến phổ hấp thụ, nhưng do cơ chế truyền năng lượng, chúng làm thay đổi rất nhiều tính chất phát xạ huỳnh quang của các chấm lượng tử. Hơn nữa, khi được pha tạp vào các chấm lượng tử, hiệu suất phát xạ của các tâm phát quang này sẽ tăng lên và thời gian phát xạ sẽ được rút ngắn do hiệu ứng giam giữ lượng tử. Do đó, các chấm lượng tử được pha tạp với các ion đất hiếm đang thu hút nhiều sự chú ý của các nhà nghiên cứu, hứa hẹn nhiều ứng dụng tiềm năng trong lĩnh vực chiếu sáng. **1.2.2. Lý thuyết Judd-Ofelt**

Lý thuyết Judd–Ofelt là một mô hình mô tả cường độ chuyển dời của electron trong lớp 4f của các ion đất hiếm trong nền rắn và dung dịch do quá trình hấp thụ hoặc phát xạ các bức xạ điện từ. Lý thuyết này được Brian R. Judd và George S. Ofelt phát triển độc lập vào năm 1962. Lý thuyết này mô tả sự hấp thụ và phát xạ của các ion đất hiếm bằng các tham số cường độ Ω dựa trên các phép tính gần đúng cho cấu hình tĩnh, ion tự do và cấu hình đơn. Các chuyển dời bị cấm do tính chẵn lẻ trong các trạng thái của ion tự do sẽ được cho phép một phần khi các ion đất hiếm này ở trong một mạng nền rắn, do có sự pha trộn các trạng thái điện tử được tạo ra bởi sự tác động của trường tinh thể. Các tham số cường độ Ω sẽ giải thích cho bản chất không đối xứng của trường tinh thể và cho phép tính toán xác suất chuyển đổi, cường độ dao động và thời gian sống bức xạ của các trạng thái

kích thích, những yếu tố rất quan trọng đối với sự phát triển của nhiều thiết bị quang tử khác nhau như laser và bộ khuếch đại quang học. Đây là công cụ để phân tích các đặc điểm quang phổ của các ion đất hiếm trong nhiều nền vật liệu chủ khác nhau; qua đó sẽ cung cấp các thông tin chi tiết về các đặc tính khuếch đại quang học và chuyển đổi bức xạ của các ion này.

1.2.3. Ion Eu trong nền chất rắn

Ion Europium (Eu) là một trong các ion đất hiếm thuộc họ lanthanoid, cũng là một trong các ion được tập trung nghiên cứu phổ biến nhiều do phát xạ huỳnh quang của chúng phù hợp với các ứng dụng trong quang tử học và thông tin quang. Khi được pha tạp trong một mạng nền chất rắn, nguyên tố Eu thường ở trạng thái hóa trị 3 (Eu³⁺), với cấu hình electron là [Xe] $4f^65s^25p^6$, trong đó lớp 4f có 6 điện tử. Khi ion Eu³⁺ bị kích thích và nhảy lên mức năng lượng cao hơn trong một chất nền rắn, nó sẽ nhanh chóng hồi phục về mức năng lượng thấp hơn và phát ra bức xạ có bước sóng trong vùng khả kiến. Các bức xạ này tương ứng với các chuyển dời từ mức kích thích ⁵D₀ sang các mức ⁷F_j (j = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6) của cấu hình 4f⁶. Mức năng lượng ⁵D₀ không bị tách bởi trường tinh thể (J=0), sự tách các chuyển dời phát xạ được sinh ra là do sự tách trường tinh thể trên các mức năng lượng tối thiểu là 2,18 eV, các electron sẽ chuyển lên mức năng lượng kích thích ⁵D₀ sau đó hồi phục về trạng thái mức năng lượng cơ bản ⁷F₂ và phát ra ánh sáng màu đỏ tương với bước sóng 614 nm. Đây là bước sóng phát xạ điển hình của ion Eu3+ trong mạng tinh thể rắn.

1.2.4. Nguyên tố đất hiếm Ce và các vật liệu nano pha tạp Ce

Nguyên tố Ce nằm ở vị trí 58 trong bảng hệ thống tuần hoàn Mendeleev, có cấu hình electronlà [Xe] $4f^1 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$. Khi nguyên tử Ce mất đi 3 electron ở $5d^1 6s^2$, nó trở thành ion Ce³⁺ và lúc này cấu hình electroncủa nó là [Xe] $4f^1 5s^2 5p^6$. Ion Ce³⁺ có dải phát xạ mạnh và dải hấp thụ rộng do sự chuyển dời được phép giữa các trạng thái năng lượng $4f^7$ và $4f^65d^1$; các chuyển dời này phụ thuộc nhiều vào bản chất của vật liệu nền – phụ thuộc nhiều vào loại trường tinh thể. Do vậy, phát xạ của ion Ce³⁺ có thể được điều khiển trong một dải bước sóng rộng từ tím đến khả kiến. Điều này dẫn đến khả năng linh hoạt của các ion Ce³⁺ cho các ứng dụng làm các tâm kích thích quang.

Trong điều kiện khi thực hiện đề tài luận án, nghiên cứu sinh đã chọn vật liệu nano ZnS pha tạp các ion Eu và Ce cho các nghiên cứu về vật liệu nano phát quang ứng dụng trong các thiết bị chiếu sáng do có thể điều khiển bước sóng phát xạ của hệ vật liệu nano ZnS trong vùng nhìn thấy bằng cách pha tạp. Các đặc tính quang của hệ vật liệu này sẽ được nghiên cứu bằng các phép đo phổ hấp thụ, huỳnh quang và thời gian sống phát quang.

1.3. Nghiên cứu tổng hợp các hạt nano bán dẫn và các chấm lượng tử

Hình 1 trình bày mô hình phổ biến về cấu trúc của các chấm lượng tử được sử dụng để đánh dấu sinh học. Vật liệu lõi của chấm lượng tử là một vật liệu bán dẫn có khả năng phát xạ huỳnh quang với độ bền quang cao, được sử dụng để thực hiện cho dán nhãn huỳnh quang. Vật liệu vỏ của chấm lượng tử thường là một chất bán dẫn có độ rộng vùng cấm lớn hơn so với vật liệu lõi, nhằm mục đích không ảnh hưởng đến quá trình phát xạ huỳnh quang của lõi và làm tăng hiệu suất phát xạ của lõi bằng cách hạn chế các liên kết treo và các trạng thái bề mặt. Bề mặt của chấm lượng tử được phủ bởi các phân tử ligands có các nhóm chức, giúp chấm lượng tử phân tán tốt trong dung dịch. Các phân tử ligands này thường là các phân tử ra nước. Kích thước của các chấm lượng tử này thường nhỏ hơn 10 nm.



Figure 1. Minh họa cấu trúc của một chấm lượng tử có thể phân tán trong môi trường sinh học

Luận án sẽ thực hiện nghiên cứu chế tạo các hệ chấm lượng tử "tan" trong nước bao gồm CdSe/CdS và CdS/ZnS. Các chấm lượng tử này sẽ được chế tạo trực tiếp trong môi trường nước sử dụng hợp chất citrate để kiểm soát kích thước chấm lượng tử, tổng hợp trong điều kiện nhiệt độ không cao (dưới nhiệt độ sôi của nước) theo tiêu chí sạch và an toàn nhất có thể.

1.4. Nghiên cứu tổng hợp các hạt nano silica chứa chấm lượng tử

Các hạt nano silica huỳnh quang là các hạt nano silica có chứa các tâm phát quang, có thể là chất màu hữu cơ, chấm lượng tử hoặc các ion đất hiểm. Phương pháp Stöber được biết đến để tổng hợp các

7

hạt nano silica chứa chấm lượng tử, có hiệu suất huỳnh quang đáng kể và phù hợp cho các ứng dụng dán nhãn sinh học. Hình 2 minh họa một số mô hình chế tạo các hạt nano silica chứa chấm lượng tử: các chấm lượng tử phân tán trong một lớp vỏ silica (hình a), phân tán trong các hạt nano silica (hình b) hoặc đơn giản là các chấm lượng tử đơn lẻ được bọc trong một lớp vỏ silica mỏng (hình c)..

Việc chế tạo các hạt nano silica chứa chấm lượng tử bằng cách tạo lớp vỏ SiO₂ xung quanh các chấm lượng tử đã được chứng minh có lợi ích trong các ứng dụng y sinh như dán nhãn và hiện ảnh. Tuy nhiên, trong các ứng dụng sinh học, các chấm lượng tử thường ở dạng keo, chẳng hạn như CdTe/ZnS, CdSe/ZnS và CdSe/CdS, thường được chế tạo có điện tích âm trên bề mặt. Nghiên cứu đã chỉ ra rằng mạng silica hình thành thông qua quá trình thủy phân và ngưng tụ cũng mang điện tích âm, do đó, rất khó để đưa các chấm lượng tử vào ma trận silica vì chúng có thể bị đẩy ra ngoài do cùng điện tích với mạng nền silica.



Hình 2. Minh họa một số mô hình hạt nano silica được chế tạo chứa các chấm lượng tử

Chuong 2

KẾT QUẢ CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU CÁC CHẤM LƯỢNG TỬ ZnS PHA TẠP CÁC ION Eu VÀ Cẻ CHO ỨNG DỤNG PHÁT XẠ ÁNH SÁNG TRẮNG

Các chấm lượng tử (QD) bán dẫn ZnS đồng pha tạp các ion Eu³⁺ và Ce³⁺ được tổng hợp bằng phương pháp hóa học với mục tiêu cho các ứng dụng phát sáng. Các tính chất quang học của các mẫu được đặc trưng bằng phương pháp quang phổ hấp thụ, quang phổ phát quang (PL) và thời gian sống phát quang. Giản đồ nhiễu xạ tia X cho thấy các QD có cấu trúc zincblende và kích thước hạt khoảng 3 nm. Sự có mặt của các ion Eu³⁺ và Ce³⁺ trong các mẫu được xác định bằng phương pháp quang phổ điện tử tia X. Đối với các ion Ce³⁺ và Eu³⁺ được đồng pha tạp trong các QD ZnS, cường độ phát quang và thời gian sống của mức 5d¹ (Ce³⁺) giảm trong khi cường độ phát xạ của ion Eu³⁺ tăng khi nồng độ Eu³⁺ tăng. Thời gian sống giảm và sự dập tắt phát quang của mức 5d¹ (Ce³⁺) là do sự truyền năng lượng từ ion Ce³⁺ sang ion Eu³⁺. Các tính chất quang, cường độ phát quang và hiệu suất của quá trình truyền năng lượng từ ion Ce³⁺ sang ion Eu³⁺ và bản chất của cơ chế tương tác này được khảo sát, nghiên cứu và giải thích. **2.1. Thực nghiệm chế tạo các chấm lượng từ ZnS pha tạp Eu và Ce trong dung môi ở nhiệt độ cao**

Các chấm lượng từ ZnS và ZnS pha tạp các ion Eu và Ce được chế tạo trong dung môi TOP và ODE sử dụng oleic acid. Hoá chất được sử dụng bao gồm: Kẽm acetat $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ (99%), bột lưu huỳnh S (99.99%), Europium (III) axetat hydrat - Eu(CH₃CO₂)₃H₂O (99%), xeri (III) acetate Ce(CH₃CO₂)₃·H₂O (99%), axít oleic CH₃(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇COOH (OA, 90%), tri-n-octylphosphine (C₈H₁₇)₃P (TOP ,97%), 1-Octadecene CH₃(CH₂)₁₅CH=CH₂ (ODE, 90%), toluene C₆H₅CH₃ (99.8%) và isopropanol C₃H₇OH (99.7%).

Các mẫu chấm lượng tử ZnS và ZnS pha tạp các ion Ce và Eu chế tạo được là các dung dịch đồng nhất có màu trắng hơi đục. Kết quả về ảnh hiển vi electron truyền qua TEM cho thấy, các chấm lượng tử ZnS, ZnS pha tạp Ce, và ZnS đồng pha tạp các ion Ce và Eu không khác nhau nhiều và rất khó phân biệt. Hình 3 trình bày ảnh TEM của các chấm lượng tử ZnS, ZnS:Ce³⁺ và ZnS:Ce³⁺,Eu³⁺; các chấm lượng tử này chế tạo được là khá đơn phân tán trong dung dịch với kích thước cỡ vài nm.



Hình 3. Ảnh TEM của các chấm lượng tử ZnS (A), ZnS: Ce^{3+} (B); và ZnS: Ce^{3} , Eu^{3+} (C)



Thành phần hóa học bề mặt và trạng thái hóa học của các chấm lượng tử ZnS đồng pha tạp Ce1% và Eu1% đã được xác nhận bằng phương pháp quang phổ quang điện tử tia X (XPS), như được trình bày trên hình 4. Phổ XPS đo được cho thấy sự có mặt của tất cả các nguyên tố Zn, S, Ce và Eu. Các cực đại của phổ ở các giá trị năng lượng 881,4 và 899,8 eV được quy cho các mức năng lượng của ion Ce³⁺ trong chấm lượng tử ZnS, tương ứng với các mức năng lượng lần lượt là 3d5/2 và Ce 3d3/2 (hình b). Các cực đại của phổ ở các giá trị năng lượng 1136,5 và 1166,2 eV lần lượt là đặc trưng của ion Eu³⁺ tương ứng với các mức cảu của Ce3d và Eu3d chứng tỏ sự có mặt của ion Eu³⁺ trong chấm lượng tử ZnS. Sự hiện diện của Ce3d và Eu3d cho thấy sự pha tạp thành công của các ion Ce³⁺ và Eu³⁺ trong chấm lượng tử ZnS. Sự hiện diện của Ce3d và Eu3d cho thấy sự pha tạp thành công của các loại oxy bị hấp phụ. Không phát hiện được đỉnh tương ứng với tạp chất trong phổ, cho thấy mẫu tổng hợp có độ tinh khiết cao.



Hình 4. Phổ XPS của mẫu chấm lượng tử ZnS:Ce1%Eu1% (hình a), ion Ce 3d (hình b) và ion Eu 3d (hình c). Hai hình nhỏ trong hình a lần lượt là các phần phổ XPS của nguyên tố lưu huỳnh và C trong mẫu vật liệu.

Đặc điểm cấu trúc của các chấm lượng tử ZnS, ZnS:Eu1%, ZnS: Ce1% và ZnS:Ce1%Eu1-4% đã chế tạo được xác định bằng giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD). Hình 5 trình bày giản đồ nhiễu xạ tia X của các chấm lượng tử ZnS và các chấm lượng tử ZnS pha tạp các ion Ce và Eu. Các cực đại nhiễu xạ của các hạt ZnS không pha tạp được xác định ở 20 ~28,66; 47,53 và 56,64 độ tương ứng với các mặt phẳng [111], [220] và [311], và tương ứng của pha lập phương của ZnS khóp với dữ liệu JCPDF 80-0020. Các đỉnh XRD được mở rộng do kích thước nm của các mẫu chấm lượng tử. Không quan sát được các đỉnh đặc trưng của các pha khác, cho thấy sản phẩm có độ tinh khiết cao.

Quan sát từ giản đồ nhiễu xạ cho thấy, việc sử dụng tạp chất không làm thay đổi cấu trúc tinh thể cơ bản của chấm lượng tử ZnS, nhưng nó gây ra sự giãn nở và biến dạng của mạng tinh thể. Điều này cho thấy việc pha trộn tạp chất vào mạng tinh thể ZnS đã được thực hiện thành công, với các ion tạp thay thế vào vị trí của các ion trong cấu trúc chính của vật liệu. Quá trình thay thế này diễn ra một cách thuận lợi khi bán kính ion của các nguyên tố tương đương, và cũng phụ thuộc vào nồng độ của tạp chất được thêm vào. Kết quả tính toán cụ thể hằng số mạng và kích thước tinh thể của các mẫu chấm lượng tử ZnS và ZnS pha tạp được thể hiện trên bảng 1. Các giá trị tính toán cho thấy kích thước tinh thể của chấm lượng tử ZnS tăng lên sau khi pha tạp các ion Eu³⁺ và Ce³⁺.



Hình 5. Giản đồ XRD của các mẫu chấm lượng tử : (a) ZnS, (b) ZnS:Ce1%, (c) ZnS:Eu1%, (d) ZnS:Ce1% Eu1%, (e) ZnS:Ce1%Eu2% and ZnS:Ce1%Eu4%

8	1			
Mẫu	2θ (độ)	Khoảng cách d _{hkl} (nm)	Hằng số mạng a (nm)	Kích thước tinh thể D (nm)
ZnS	$28,66^{\circ}$	3,12	5,4	2,97
ZnS:Ce 1%	$27,52^{0}$	3,12	5,41	3
ZnS:Eu 1%	28,47	3,13	5,42	3,06
ZnS:Ce 1% Eu 1%	28,27	3,14	5,44	3,15
ZnS:Ce 1% Eu 2%	28,08	3,15	5,46	3,24
ZnS:Ce 1% Eu 4%	27,97	3,16	5,47	3,29

Bảng 1. Các kết quả tính toán được từ phổ nhiễu xạ tia X tại mặt phẳng mạng (1 1 1)

2.3. Tính chất quang của các chấm lượng tử ZnS pha tạp ion Eu

Hình 6 trình bày phổ kích thích huỳnh quang của các chấm lượng tử ZnS:Eu1% được quét trong phạm vi từ 250 nm đến 570 nm, với bước sóng phát xạ được cố định ở 617 nm. Phổ có năm đỉnh hẹp với cực đại ở các bước sóng 363, 391, 465, 527 và 536 nm. Các đỉnh này tương ứng với các chuyển dời ${}^{7}F_{0}\rightarrow{}^{5}D_{4}$, ${}^{7}F_{0}\rightarrow{}^{5}L_{6}$, ${}^{7}F_{0}\rightarrow{}^{5}D_{2}$, ${}^{7}F_{0}\rightarrow{}^{5}D_{1}$ và ${}^{7}F_{1}\rightarrow{}^{5}D_{1}$ trong cấu hình 4f⁶ của ion Eu³⁺. Có thể thấy rằng các chuyển dời ${}^{7}F_{0}\rightarrow{}^{5}L_{6}$ (391 nm) và ${}^{7}F_{0}\rightarrow{}^{5}D_{2}$ (465 nm) có cường độ mạnh hơn các chuyển dời còn lại, do đó bước sóng tại các đỉnh này thường được dùng để kích thích sự phát quang của ion Eu³⁺.



Hình 6. Phổ kích thích huỳnh quang của mẫu chấm lượng tử ZnS:Eu1%.



Hình 7. Phổ phát xạ quang huỳnh quang của mẫu chấm lượng tử ZnS:Eu1% dưới bước sóng kích thích 450 nm (đường đỏ) và đường phân rã huỳnh quang (đường xanh) của mẫu này được ghi với bước sóng phát xạ là 617 nm (tương ứng với chuyển dời ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$).

Hình 7 trình bày phổ huỳnh quang của các chấm lượng tử ZnS:Eu1% dưới bước sóng kích thích 465 nm. Phổ này có năm đỉnh phát xạ của ion Eu³⁺ tại các bước sóng 576, 592, 617, 653 và 699 nm tương ứng với các chuyển dời từ mức ${}^{5}D_{0}$ sang các mức ${}^{7}F_{0}$, ${}^{7}F_{1}$, ${}^{7}F_{2}$, ${}^{7}F_{3}$, and ${}^{7}F_{4}$ tương ứng. Đối với ion Eu³⁺ tự do, các chuyển dời ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ và ${}^{7}F_{3}$ bị cấm theo quy tắc Laporte. Tuy nhiên, các chuyển dời này lại được quan sát rõ ràng trong đó chuyển dời ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ ở bước sóng 617 nm có cường độ mạnh nhất. Sự xuất hiện của các chuyển dời này là do sự xen phủ các hàm sóng của các trạng thái tương ứng với các mức năng lượng ${}^{7}F_{0}$, ${}^{7}F_{2}$ do tác động của nhiễu loạn trường tinh thể. Trong phổ phát xạ của ion Eu³⁺, chuyển dời ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ (hình 7, đường đỏ) được gọi là "chuyển dời siêu nhạy" và cường độ của nó bị ảnh hưởng mạnh bởi môi trường định xứ, trong khi đó chuyển dời ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$)/ $I({}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1})$ thường được sử dụng để ước tính hiệu suất huỳnh quang của dải màu đỏ trong một số vật liệu cũng như tính bất đối xứng của phối tử. Đường cong phân rã huỳnh quang của trạng thái ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$) dưới bước sóng kích thích 450 nm được trình bày trong phần chèn của hình 7. Thời gian sống (τ_{exp}) đo được của trạng thái ${}^{5}D_{0}$ của trạng thái ${}^{5}D_{0}$ của Eu trong chấm lượng tử ZnS: Eu1% ở đây là 3,86 ms.

2.4. Ảnh hưởng của sự pha tạp Eu và Ce đến năng lượng vùng cấm của các chấm lượng tử ZnS

Các nghiên cứu quang học về ZnS, ZnS:Eu và ZnS:Eu, Ce QD được thực hiện bằng quang phổ hấp thụ trong vùng tử ngoại – khả kiến (UV-Vis). Hình 8 trình bày phổ hấp thụ quang học của các chấm lượng tử ZnS và ZnS pha tạp Ce và Eu với nồng độ mol của Eu thay đổi. Phổ hấp thụ UV-vis cho thấy ảnh hưởng của sự thay thế Eu và Ce lên khả năng hấp thụ ánh sáng và năng lượng vùng cấm (E_g) của các chấm lượng tử ZnS.

Các chấm lượng tử ZnS không pha tạp có đỉnh hấp thụ rõ ràng ở bước sóng khoảng 292 nm (4,24 eV), được gọi là đỉnh hấp thụ exciton đầu tiên trong chấm lượng tử ZnS. Đỉnh hấp thụ này dịch chuyển mạnh về phía bước sóng ngắn hơn so với bán dẫn ZnS khối (3,66 eV) do hiệu ứng giam giữ lượng tử. Đối với các chấm lượng tử ZnS pha tạp Eu, Ce và ZnS đồng pha tạp (Eu, Ce), các đỉnh hấp thụ exciton đầu tiên dịch chuyển nhẹ về phía bước sóng dài hơn so với ZnS không pha tạp, chứng tỏ độ rộng vùng cấm hiệu dụng của chúng giảm. Sự giảm này có thể được giải thích là do sự tăng kích thước hạt từ XRD, xem trong Bảng 1. Ngoài ra, các thay đổi nhỏ này có thể là do sự hiện diện của các trạng thái nhiễu loạn và khiếm khuyết do pha tạp các ion Ce³⁺ và Eu³⁺ vào mạng tinh thể ZnS. Việc pha tạp các ion Eu³⁺ và Ce³⁺ tạo ra các trạng thái electron mới gần với vùng dẫn của bán dẫn

ZnS. Điều này dẫn đến việc hình thành một dải khuyết tật mới bên dưới đáy vùng dẫn, làm giảm năng lượng vùng cấm. Kết quả tương tự cũng được quan sát thấy đối với bột ZnO đồng pha tạp Ce³⁺, Eu³⁺ trong một nghiên cứu khác đã công bố. Để xác định kích thước trung bình của các chấm lượng tử bán dẫn qua phổ hấp thụ, chúng ta có thể sử dụng công thức tính Kaynauma (chương 1), dựa trên phương pháp gần đúng khối lượng hiệu dụng. Kết quả tính toán kích thước của các chấm lượng tử được trình bày trên bảng 2.

(



Hình 8. Phổ hấp thụ quang học của các chấm lượng tử ZnS và ZnS pha tạp Ce và Eu (hình a) và sự phụ thuộc của đại lượng (ah v)² vào h v của các mẫu (hình b).

Bảng 2. Kích thước hạt và năng lượng vùng cấm của các
chấm lượng tử ZnS, ZnS:Eu1%, ZnS:Ce1% và ZnS:Ce1%
Eul-4%

Mẫu	Đỉnh hấp thụ (nm)	Năng lượng vùng cấm (eV)	Kích thước hạt (nm)
ZnS	292	4,04	3,2
ZnS:Ce 1%	293	4	3,27
ZnS:Eu 1%	295	3,99	3,29
ZnS:Ce 1% Eu 1%	297	3,98	3,31
ZnS:Ce 1% Eu 2%	298	3,96	3,34
ZnS:Ce 1% Eu 4%	300	3.84	3,48

2.5. Nghiên cứu sự truyền năng lượng từ ion Ce³⁺ sang ion Eu³⁺ trong các chấm lượng tử ZnS

Hình 9 trình bày phổ phát xạ quang huỳnh quang của các chấm lượng tử ZnS và của các chấm lượng tử ZnS:Ce1% dưới bước sóng kích thích 225 nm, và phổ kích thích huỳnh quang của các chấm lượng tử ZnS:Eu1%. Phổ phát xạ quang huỳnh quang của các chấm lượng tử ZnS (hình 2.10, đường a) xuất hiện cực đại hẹp ở ~320 nm với cường độ cao, được gọi là phát xạ nội tại của chấm lượng tử ZnS do sự tái hợp của các electron trong vùng dẫn và các lỗ trống trong vùng hóa trị; và cực đại rộng với cường độ rất thấp (cực đại ở khoảng 475 nm) được quy cho sự phát xạ trạng thái bề mặt của các chấm lượng tử. Đường cong b trong hình 9 biểu diễn phổ huỳnh quang của các chấm lượng tử ZnS:Ce³⁺1%. Phổ huỳnh quang này có hai đỉnh phát xạ: một đỉnh có cường độ thấp (cực đại ở 324 nm) được quy cho phát xạ mạng chủ ZnS, và đỉnh kia có cường độ lớn hơn (cực đại ở 430 nm) là đỉnh phát xạ của các ion Ce³⁺. Đường cong c trong hình 9 thể hiện phổ kích thích huỳnh quang của các chấm lượng tử ZnS:Eu1% với bước sóng phát xạ ở 617 nm.

Kết quả quan sát trên hình 9 cho thấy vùng phát xạ của ion Ce³⁺ bao phủ toàn bộ các đỉnh kích thích của ion Eu³⁺. Kết quả này rất quan trọng, nó cho thấy khả năng truyền năng lượng cao từ ion Ce³⁺ sang Eu³⁺ trong các mẫu chấm lượng tử ZnS đồng pha tạp cả Ce và Eu.





Hình 9. Phổ huỳnh quang của các chấm lượng tử ZnS (a), ZnS:Ce1% (b), và phổ kích thích huỳnh quang của các chấm lượng tử ZnS:Eu1% (c).

Hình 10. Phổ huỳnh quang của các chấm lượng tử ZnS đồng pha tạp các ion Eu³⁺ và Ce³⁺ với nồng độ Eu thay đổi.

Hình 10 trình bày phổ huỳnh quang của các chấm lượng tử ZnS chỉ pha tạp ion Ce³⁺ và các chấm lượng tử ZnS đồng pha tạp các ion Eu³⁺ và Ce³⁺ với nồng độ Eu thay đổi, dưới bước sóng kích thích 325 nm. Tất cả các chấm lượng tử ZnS đồng pha tạp các ion Eu³⁺ và Ce³⁺ đều thể hiện phát xạ điển hình của cả ion Ce³⁺ và Eu³⁺. Khi nồng độ ion Eu³⁺ tăng lên, cường độ phát xạ quan sát thấy của ion Eu³⁺ tăng lên đáng kể trong khi cường độ phát xạ của ion Ce³⁺ ở bước sóng 430 nm giảm. Sự

giảm phát xạ tổng thể như vậy chỉ có thể xảy ra khi năng lượng kích thích được truyền từ mức $5d^1$ của ion Ce^{3+} sang mức $5D_4$ của ion Eu^{3+} . Điều này khẳng định sự tồn tại của chất nhạy Ce^{3+} đã làm tăng đáng kể cường độ phát quang của Eu^{3+} . Nói cách khác, quá trình truyền năng lượng từ ion Ce^{3+} sang ion Eu^{3+} xảy ra làm cho cường độ phát xạ của Eu được tăng cường. Ion Ce^{3+} đóng vai trò tâm nhạy quang để tăng cường phát xạ cho ion Eu^{3+} .

Đường cong phân rã huỳnh quang của mức $5d^1$ của ion Ce^{3+} trong các chấm lượng tử ZnS đồng pha tạp Ce^{3+} và Eu^{3+} được đo bằng bước sóng kích thích 325 nm và được theo dõi ở bước sóng phát xạ 430 nm (tương ứng với chuyển dời $5d^1 \rightarrow 2F_{5/2}$ của ion Ce^{3+}) được trình bày trên hình 11. Các đường cong phân rã thu được đối với sự phát xạ là các quá trình không phụ thuộc đơn thuần vào hàm mũ vì sự phát quang được tạo ra bởi các nguồn gốc khác nhau. Các giá trị về thời gian sống của các mẫu này được trình bày trên bảng 3 bằng việc làm khớp sử dụng hàm ba cấp số nhân dựa trên dữ liệu thu được của các mẫu.



Hình 11. Đường cong phân rã huỳnh quang của các chấm lượng tử ZnS:Ce1% và ZnS:Ce1%Eu1-4% được đo ở bước sóng phát xạ 430 dưới bước sóng kích thích 325 nm. (a) Các đường liền nét là các đường cong phù hợp với hàm ba cấp số nhân

$$I(t) = I_0 \exp\left\{-\frac{t}{\tau_0} - Q\left(\frac{t}{\tau_0}\right)^{3/s}\right\}$$

Bảng 3. Giá trị thực nghiệm của thời gian sống thu được cho các chấm lượng tử ZnS và ZnS pha tạp. Các số trong ngoặc là phần trăm biên độ của từng thành phần.

Mẫu	τ1 (ns)	τ ₂ (ns)	τ 3 (ns)	$\langle \tau \rangle$ (ns)
ZnS:Ce 1%	24,2 (21,1%)	32,.07 (37,6%)	84,23 (41,3%)	66,22
ZnS:Ce 1% Eu 1%	15,3 (20,7%)	25,72 (34,2%)	56,39 (45,1%)	45,69
ZnS:Ce 1% Eu 2%	8,3 (19,8%)	18,52 (29,3%)	41,08 (50,9%)	34,78
ZnS:Ce 1% Eu 4%	7,23 (20,2%)	15,92 (25,6%)	37,1 (54,2%)	32,03

Hiệu suất truyền năng lượng (η_{ET}) từ ion Ce³⁺ sang Eu³⁺ được tính bằng phương trình $\eta_{ET} = 1-\tau/\tau_0$, trong đó τ và τ_0 lần lượt là thời gian sống huỳnh quang của Ce³⁺ trong các chấm lượng tử ZnS có và không có Eu³⁺. Từ các giá trị đo được về thời gian sống, hiệu suất truyền năng lượng từ ion Ce³⁺ đến ion Eu³⁺ được tính toán lần lượt là 31, 47,47 và 51,63% đối với nồng độ của các ion Eu³⁺ 1, 2 và 4 mol %. Quá trình truyền năng lượng tăng đáng kể khi tăng nồng độ ion Eu³⁺. Việc tăng nồng độ Eu³⁺ làm giảm khoảng cách trung bình giữa các ion Ce³⁺ và Eu³⁺, làm tăng sự tương tác giữa các ion Ce³⁺ và Eu³⁺, dẫn đến tăng hiệu suất của quá trình truyền năng lượng.

Khoảng cách tới hạn (R_c) của quá trình truyền năng lượng là khoảng cách trung bình giữa các ion Ce^{3+} và Eu^{3+} , tại đó hiệu suất truyền năng lượng là 50% được xác định ở đây là 8,26 Å. Bản chất của cơ chế tương tác và các thông số truyền năng lượng giữa các ion đất hiếm trong cùng một mạng nền có thể được xác định bằng cách phân tích đường suy giảm huỳnh quang theo thời gian thông qua mô hình Inokuti-Hirayama (IH). Theo mô hình IH, cơ chế tương tác lưỡng cực–lưỡng cực đóng vai trò chủ yếu trong quá trình truyền năng lượng từ ion Ce^{3+} sang ion Eu^{3+} trong các mẫu chế tạo.

Quá trình truyền năng lượng từ Ce³⁺ đến Eu³⁺ có thể được giải thích bằng cơ chế truyền năng lượng trực tiếp, như được biểu diễn trên hình 12. Sau khi bị kích thích bởi bước sóng 325 nm, các ion Ce³⁺ chuyển sang trạng thái 5d¹. Đối với các chấm lượng tử ZnS đồng pha tạp Ce³⁺ và Eu³⁺, trạng

thái năng lượng 5d¹ của Ce³⁺ (~28,350 cm⁻¹), cao hơn so với trạng thái năng lượng ⁵D₄ của ion Eu³⁺ (~27,730 cm⁻¹). Do đó, chỉ có một phần năng lượng kích thích hồi phục về trạng thái cơ bản của ion Ce³⁺ tạo ra phổ phát xạ, phần còn lại truyền sang trạng thái ⁵D₄ của ion Eu³⁺. Từ trạng thái ⁵D₄, ion Eu³⁺ chuyển về ngay trạng thái ⁵D₀ bởi quá trình hồi phục đa phonon. Các cực đại phát xạ đặc trưng của ion Eu³⁺ được trình bày trên hình 10 do quá trình tái hợp bức xạ của ion Eu³⁺ từ trạng thái ⁵D₀ đến trạng thái ⁷F_j (J = 0–4).





Hình 13. Biểu đồ màu CIE của các chấm lượng tử ZnS: $Ce^{3+1}\% Eu^{3+}(x = 1-4\%)$

Hình 12. Sơ đồ mức năng lượng và các quá trình truyền năng lượng cho các ion Ce³⁺ và Eu³⁺ đồng pha tạp trong các chấm lượng tử ZnS dưới sự kích thích của bước sóng 325 nm.

Đặc tính phát xạ của vật liệu được đánh giá thông qua tọa độ màu CIE. Đối với các chấm lượng tử ZnS pha tạp, tọa độ màu CIE được tính toán bằng cách sử dụng phổ huỳnh quang dưới bước sóng kích thích 325 nm. Các kết quả thu được được thể hiện trong hình 13. Có thể thấy rằng tọa độ CIE của các chấm lượng tử ZnS:Ce³⁺1%Eu³⁺(x = 1–4%) thay đổi theo từ màu xanh lam (0,167; 0,167) đến màu đỏ cam (0,366; 0,290) với sự thay đổi nồng độ ion Eu³⁺ và đạt gần vùng trắng khi x = 4%. Điều này là do sự tạo thành hai ion phát xạ đặc trưng Ce³⁺ và Eu³⁺ trong mạng nền ZnS. Đối với việc ghi nhận của thị giác con người, giá trị của CCT (nhiệt độ màu tương ứng) là 3650K ghi được cho mẫu có x = 4% tương ứng với ánh sáng trắng ấm. Đặc điểm này gợi ý rằng các chấm lượng tử ZnS đồng pha tạp Ce³⁺ và Eu³⁺ là vật liệu tiềm năng để chế tạo các thiết bị phát ánh sáng trắng. **2.6. Kết luận**

Đã chế tạo thành công các chấm lượng tử ZnS và ZnS pha tạp và đồng pha tạp các ion Eu³⁺ và Ce³⁺. Các thông số bức xạ đã được tính toán cho các chuyển dời của các ion Eu³⁺ và Ce³⁺ trong mạng nền ZnS cho các đỉnh phát xạ đặc trưng. Kết quả thu được từ phổ UV-Vis cho thấy năng lượng vùng cấm của các chấm lượng tử ZnS:Ce, ZnS:Eu và ZnS đồng pha tạp các ion Eu³⁺ và Ce³⁺ giảm so với năng lượng vùng cấm của các chấm lượng tử Zn, cường độ phát quang và thời gian tồn tại của mức 5d⁺¹ của ion Ce³⁺ giảm trong khi cường độ phát xạ của ion Eu³⁺ tăng khi nồng độ Eu³⁺ tăng. Sự tắt dần huỳnh quang và thời gian sống của mức 5d¹ (Ce³⁺) bị giảm là do sự truyền năng lượng trực tiếp từ ion Ce³⁺ đến Eu³⁺, trong đó tương tác lưỡng cực - lưỡng cực đóng vai trò chủ yếu. Tọa độ màu CIE cho thấy tông màu của các chấm lượng tử ZnS đồng pha tạp Eu³⁺ và Ce³⁺ gần như trắng ở nồng độ Eu³⁺ 4,0%. Đặc điểm này hứa hẹn các chấm lượng tử ZnS đồng pha tạp ion Ce³⁺ và Eu³⁺ là vật liệu tiềm năng cho chế tạo thiết bị phát ánh sáng trắng.

Kết quả nghiên cứu của chương 2 đã được công bố trong công trình số 3 và 6 trong danh mục các công trình công bố của luận án.

Chương 3

KẾT QUẢ CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU CÁC CHẤM LƯỢNG TỬ TRÊN VẬT LIỆU CdSe VÀ CdS

Đề tài luận án thực hiện chế tạo các hệ chấm lượng tử CdSe/CdS và CdS/ZnS trực tiếp trong môi trường nước, sử dụng citrate làm chất điều khiển kích thước. Các chấm lượng tử này được tổng hợp theo các điều kiện khác nhau, đặc biệt là khảo sát theo tỷ lệ chất bẫy citrate. Với kinh nghiệm của nhóm nghiên cứu, kích thước của các chấm lượng tử chế tạo theo phương pháp này đã được điều

khiển có tính hệ thống theo tỷ lệ chất bẫy và cho phát xạ huỳnh quang với màu sắc mong muốn. Một điểm mới của luận án là chúng tôi đã thực hiện chế tạo các chấm lượng tử "tan" trong nước ở nhiệt độ thấp – ở 4 °C.

3.1. Thực nghiệm tổng hợp các chấm lượng tử CdSe/CdS và CdS/ZnS phân tán trong nước

Luận án tiến hành tổng hợp các hệ chấm lượng tử CdSe/CdS và CdS/ZnS phân tán trong nước, sử dụng hợp chất trisodium citrate (citrate) làm chất điều khiển kích thước. Các hoá chất được sử dụng được mua từ các hãng Sigma-Aldrich và Merck bao gồm bột Selenium (Se), bột lưu huỳnh (S), Bohidruanatri (NaBH4, độ tinh khiết 99%), Ethanol (C₂H₅OH, cồn tuyệt đối), Na₂S.9H₂O (độ tinh khiết 98%), muối CdCl₂.2,5H₂O (độ tinh khiết 99%), ZnCl₂ (độ tinh khiết 98%), Trihydroxymethyl aminomethane (tris) (chất được sử dụng trong các môi trường sinh học), axit sulfuric (H₂SO4), axit clohidric (HCl), Trirodium citrate dehydrate (C₆H₅Na₃O₇.H₂O, được sử dụng trong thực phẩm, gọi tắt là citrate) có vai trò là chất bẫy bề mặt - để điều khiển kích thước hạt. Các chấm lượng tử được chế tạo trong môi trường khí nitơ kín, nhiệt độ chế tạo dưới nhiệt độ sôi của nước. Lần đầu tiên các chấm lượng tử loại này được chế tạo ở nhiệt độ thấp (4°C) ngoài các nhiệt độ thường dùng là 45°C và 75°C. Quy trình chế tạo đã được trình bày chi tiết trong luận án và được đăng ký 01 giải pháp hữu ích. Lượng chất để chế tạo các chấm lượng tử CdSe/CdS và CdS/ZnS được trình bày trong bảng 4 và 5.

Bảng 4. Thành phần lượng chất để tổng hợp các chấm lượng tử CdSe/CdS

w	Cd:Se: Citrate	Se (mg)	NaBH ₄ (mg)	CdCl ₂ (mg)	Na ₂ S (mg)	Citrate (mg)	
1	4:1:10	2	2,5	25,334	6	70,56	
2	4:1:20	2	2,5	25,334	6	141,2	
3	4:1:30	2	2,5	25,334	6	211,68	

Bång 5.	Lượng hoá chất để tổng hợp c	ác
	chấm lượng tử CdS/ZnS	

w	Tris (mg)	Na ₂ S (mg)	CdCl ₂ (mg)	ZnCl ₂ (mg)	Citrate (mg)
2	303,75	12	7,1	3,4	141,2
5	303,75	12	7,1	3,4	354,8

3.2. Kết quả tổng hợp và nghiên cứu tính chất quang của các chấm lượng tử CdSe/CdS 3.2.1. Đặc điểm nhìn thấy và hình thái của các chấm lượng tử

Các mẫu dung dịch chấm lượng tử CdSe và CdSe/CdS thu được có dạng dung dịch trong suốt và đồng nhất, có màu nâu nhạt và phát ra ánh sáng huỳnh quang, với màu sắc thay đổi tùy thuộc vào kích thước của các hạt CdSe. Hình 14 trình bày ảnh các mẫu dung dịch chứa chấm lượng tử CdSe/CdS, được chụp dưới ánh sáng thường và ánh sáng đèn tử ngoại. Hình 15 là ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) của các chấm lượng tử CdSe/CdS đã được tổng hợp, các chấm lượng tử CdSe/CdS tồn tại dưới dạng các đám và khá phân tán trong dung dịch. Kích thước của các chấm lượng tử này ước lượng khoảng vài nm.

Chúng tôi đã tiến hành thử nghiệm nhuộm các mẫu chấm lượng tử CdSe/CdS vào bông trắng và quan sát dưới ánh sáng tử ngoại. Kết quả cho thấy các sợi bông được nhuộm với các chấm lượng tử kích thước khác nhau, phát ra các màu sắc khác nhau với độ bền quang khá cao (Hình 16).







bông trắng được nhuộm màu bởi các chấm lượng tử

CdSe/CdS.

Hình 14. Ảnh chụp các mẫu dung dịch chấm lượng tử CdSe/CdS dưới ánh sáng thường (bên trái) và ánh sáng đèn tử ngoại (bên phải) với các tỷ lệ Cd:Se:citrate thay đổi: 4:1:10; 4:1:20 4:1:30







Hình 16. Ảnh TEM của các chấm lượng tử CdSe/CdS với các tỷ lệ mol Cd:Se:citrate thay đổi: A. 4:1:10; B. 4:1:20; và C. 4:1:30

Cấu trúc hóa học của các chấm lượng tử CdSe/CdS được xác định bằng phương pháp tán xạ Raman. Hình 17 trình bày phổ tán xạ Raman của các chấm lượng tử CdSe/CdS chế tạo với tỷ lệ mol Cd:Se:citrate là 4:1:20 được đo trên máy micro-Raman Labram kích thích bằng laser Argon ở 488nm tại nhiệt độ phòng. Phổ có 2 cực đại ở các số sóng 206 cm⁻¹ và 297 cm⁻¹ tương ứng với các dao động của tinh thể CdSe và CdS.Với sự quan sát của các vạch phổ này, chúng ta có thể khẳng định cấu trúc hóa học của các chấm lượng tử gồm 2 lớp, lõi CdSe và vỏ CdS. Cấu trúc của các hạt nano dạng lõi/vỏ này cũng đã được khẳng định qua các nghiên cứu về Phổ phát xạ quang huỳnh quang của các hạt nano của nhóm nghiên cứu. Cường độ Raman thu được đối với vạch phổ của CdSe nhỏ hơn nhiều so với cường độ Raman của vạch phổ CdS. Điều này có thể giải thích do vật liệu CdSe nằm trong lõi của hạt nano nên tín hiệu Raman thu được nhỏ hơn.

Hình 18 trình bày giản đồ nhiếu xạ tia X của các mẫu chấm lượng tử CdSe/CdS được chế tạo với các tỷ lệ mol chất ban đầu khác nhau tại hệ đo nhiễu xạ tia X của Trường Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà nội. Dữ liệu của máy đo cho thấy, có các vạch nhiễu xạ tương ứng với 2 vật liệu CdSe và CdS được hình thành trong hệ vật liệu chấm lượng tử CdSe/CdS; trong đó vật liệu CdSe kết tinh theo các hướng 002, 102, 103 và vật liệu CdS kết tinh theo các hướng 110, 112 dựa theo thẻ chuẩn JCPDF No. 02-0330 đối với CdSe; và JCPDF No. 41-1049 đối với CdS.





Hình 17. Phổ tán xạ Raman của các chấm lượng tử CdSe/CdS

Hình 18. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu chấm lượng tử CdSe/CdS với các tỷ lệ mol Cd:Se:citrate thay đổi: A. 4:1:10 (w=1); B. 4:1:20 (w=2); và C. 4:1:30 (w=3)

Kết quả thực nghiệm cho thấy phổ hấp thụ của chấm lượng tử CdSe và CdSe/CdS trong cùng điều kiện chế tạo cho cùng kích thước lõi CdSe không có nhiều khác biệt về độ dịch chuyển của bờ hấp thụ. Các bờ hấp thụ của chấm lượng tử CdSe và CdSe/CdS được xác định tương tự như bờ hấp thụ của chấm lượng tử ZnS và ZnS pha tạp trong Chương 2. Bờ hấp thụ của chấm lượng tử thay đổi ít so với sau khi được bọc lớp vỏ CdS. Từ đó, chúng ta có thể suy ra độ rộng vùng cấm của chấm lượng tử lõi CdSe để ước tính kích thước của các hạt CdSe. Kích thước của chấm lượng tử lõi CdSe được xác định thông qua phổ hấp thụ theo công thức Kayanuama và được trình bày trong Bảng 6 theo tỷ số w.



Hình 19. Phổ hấp thụ của các chấm lượng tử CdSe và CdSe/CdS với cùng một kích thước lõi CdSe được chế tạo với tỷ lệ w = 1 với thời gian bọc vỏ khác nhau



Hình 20. Phổ hấp thụ của các chấm lượng tử CdSe/CdS với các tỷ lệ mol Cd:Se:citrate thay đổi: A. 4:1:10; B. 4:1:20; và C. 4:1:30

STT	Tỷ lệ mol Cd:Se:citrate	Độ dịch của bờ hấp thụ so độ rộng vùng cấm của bán dẫn CdSe khối (eV)	Bán kính a của hạt CdSe (nm)
А	4:1:10	0.33	3.8
В	4:1:20	0.43	3.6
С	4:1:30	0.64	2.7

Bảng 6. Đánh giá kích thước của các hạt nano CdSe với các tỷ lệ chất bẫy khác nhau

3.2.2. Tính chất phát xạ huỳnh quang của các chấm lượng tử CdSe và CdSe/CdS

Hình 21 trình bày phổ phát xạ quang phát quang của các mẫu chấm lượng tử CdSe và CdSe/CdS với tỷ lệ w = 2, được chế tạo ở nhiệt độ 4°C với thời gian nuôi vỏ khác nhau. Kết quả cho thấy đỉnh huỳnh quang dịch chuyển về phía bước sóng dài khi thời gian tăng trưởng tăng. Đối với mẫu được chế tạo ở nhiệt độ cao 90°C (Hình 22), phổ phát xạ quang phát quang của các mẫu CdSe có vỏ CdS hầu như không dịch chuyển đỉnh khi thay đổi nuôi vỏ. Lớp vỏ CdS đóng vai trò quan trọng trong việc giảm thiểu phát xạ bề mặt và tăng cường hiệu suất huỳnh quang của các chấm lượng tử. Việc kiểm soát độ dày của lớp vỏ trong quá trình chế tạo các chấm lượng tử lõi/vỏ là rất quan trọng. Theo quan điểm của chúng tôi, để đạt được sự phát xạ ổn định, việc chế tạo chấm lượng tử cần được thực hiện ở nhiệt độ đủ cao.



Hình 21. Phổ huỳnh quang của mẫu chấm lượng tử CdSe và CdSe/CdS w=2 ở nhiệt độ 4°C theo thời gian phản ứng dưới bước sóng kích thích 480 nm



Hình 22. Phổ huỳnh quang của mẫu chấm lượng tử CdSe và CdSe/CdS w=2 ở nhiệt độ 90°C theo thời gian phản ứng dưới bước sóng kích thích 480 nm.

Hình 23 trình bày phổ phát xạ quang phát quang của các chấm lượng tử CdSe được chế tạo với tỷ lệ mol citrate thay đổi ở 45°C, được ghi lại dưới ánh sáng kích thích 480 nm ở nhiệt độ phòng. Các đỉnh phát xạ được quan sát thấy ở 614 nm, 587 nm và 568 nm, tương ứng với tỷ lệ mol Cd:Se:citrate lần lượt là 4:1:10; 4:1:20 và 4:1:30. Kết quả cho thấy cường độ huỳnh quang cao nhất đối với mẫu có nồng độ citrate tương ứng với w = 2. Tuy nhiên, các dải phát xạ ở bước sóng dài cũng được quan sát thấy trong phổ huỳnh quang. Các phát xạ này được quy cho các phát xạ bề mặt và có thể do mất cân bằng điện tích trên bề mặt của các hạt nano khi lượng citrate lớn. Hình 24 cho thấy sự phát xạ của các trạng thái bề mặt trong phạm vi bước sóng dài của các chấm lượng tử CdSe/CdS giảm đáng kể so với các hạt nano CdSe phủ CdS không phủ và sự phát xạ nội tại được tăng cường. Bảng 7 cung cấp thông tin về độ rộng của phổ huỳnh quang của các chấm lượng tử CdSe/CdS theo hàm số của w tương ứng với màu phát xạ của chúng.



200 200 589 Cd:Sectrate = 4:1:30 Cd:Sectrate = 4:1:10 Cd:Sect

Hình 23. Phổ huỳnh quang của mẫu chấm lượng tử CdSe theo tỷ lệ citrate dưới bước sóng kích thích 480 nm ở nhiệt độ phòng

Hình 24. Phổ huỳnh quang của mẫu chấm lượng tử CdSe/CdS theo tỷ lệ citrate dưới bước sóng kích thích 480 nm ở nhiệt độ phòng

STT	Tỷ lệ mol Cd:Se:citrate	Tỷ lệ w	Đỉnh phát xạ huỳnh quang (nm)	Độ bán rộng phổ (nm)	Màu phát xạ huỳnh quang
Α	4:1:10	1	619	41	Đỏ-cam
В	4:1:20	2	589	43	Vàng
С	4:1:30	3	569	37	Xanh lá

Bảng 3.5. Độ bán rộng phổ phát xạ quang huỳnh quang của các chấm lượng tử CdSe/CdS với các tỷ lệ chất bẫy khác nhau tương ứng với màu phát xạ khác nhau

Các mẫu chấm lượng tử CdSe và CdSe/CdS cho thấy những thay đổi về tính chất quang học của chúng theo thời gian lưu trữ liên quan đến đỉnh phát xạ huỳnh quang và cường độ phát xạ (Hình 25 và 26). Sự dịch chuyển xanh của phổ huỳnh quang của các chấm lượng tử sau một thời gian lưu trữ có thể được giải thích bằng sự thay đổi trạng thái điện tích bề mặt và trường điện hiệu dụng kết hợp được áp dụng cho các chuyển đổi điện tử, làm tăng năng lượng của các mức này. Sự thụ động của các liên kết hở Se⁻² và Cd²⁺ có thể giải thích sự gia tăng cường độ huỳnh quang được quan sát thấy sau một thời gian lưu trữ nhất định. Tuy nhiên, có thể thấy rằng nếu thời gian lưu trữ quá dài, huỳnh quang của các mẫu bị giảm do sự kết tụ của các chấm lượng tử.





Hình 25. Phổ huỳnh quang của mẫu chấm lượng tử CdSe w=1 đo ngay sau khi tổng hợp và sau10 ngày chế tạo.

Hình 26. Phổ huỳnh quang của mẫu chấm lượng tử CdSe/CdS w=1 theo thời gian lưu trữ..

Hình 27 là phổ huỳnh quang chuẩn hóa của các chấm lượng tử lõi CdSe được chế tạo với w = 1 và thời gian nuôi thay đổi. Dễ nhận thấy rằng khi thời gian nuôi mẫu tăng, đỉnh huỳnh quang dịch về phía sóng dài, cho thấy kích thước của các hạt tăng theo thời gian, điều này cũng tương thích với kết quả từ phổ hấp thụ. Do đó, thời gian nuôi mẫu đóng vai trò quan trọng trong việc ảnh hưởng đến tính chất phát xạ của các chấm lượng tử, đặc biệt là ảnh hưởng đến bước sóng phát xạ của chúng. Mặc dù vậy, để nâng cao độ bền quang, các chấm lượng tử cần phải được bảo v bằng việc bọc thêm lớp vỏ CdS.

Hình 28 trình bày phổ huỳnh quang của các chấm lượng tử CdSe/CdS tổng hợp ở 4°C so với các chấm lượng tử CdSe/CdS tổng hợp ở 75°C với cùng nồng độ ban đầu. Đỉnh huỳnh quang của mẫu nhiệt độ thấp được quan sát thấy dịch chuyển về phía bước sóng ngắn so với mẫu nhiệt độ cao. Phổ huỳnh quang của mẫu nhiệt độ thấp là đối xứng Gauss và phát xạ bề mặt gần như bị giới hạn. Tuy nhiên, cường độ huỳnh quang của mẫu này thấp hơn nhiều so với mẫu nhiệt độ cao. Do đó, nhiệt độ cho quá trình tổng hợp đóng vai trò quan trọng trong việc ảnh hưởng đến kích thước và tính chất quang học của các chấm lượng tử CdSe. Tuy nhiên, việc lựa chọn nhiệt độ chế tạo tối ưu vẫn cần được thực hiện thông qua các nghiên cứu sâu hơn.



Hình 27. Phổ huỳnh quang của các chấm lượng tử CdSe w=1 theo thời gian chế tạo khác nhau, bước sóng kích thích 470 nm



Hình 28. Phổ huỳnh quang của chấm lượng tử CdSe/CdS w=2 tổng hợp ở nhiệt độ 4°C và 75°C



Hình 29. Phổ huỳnh quang chuẩn hóa của chấm lượng tử CdSe/CdS w=2 tổng hợp ở nhiệt độ 4°C và 75°C

Động học phát quang của các chấm lượng tử CdSe/CdS cũng được nghiên cứu. Kết quả cho thấy thời gian sống phát quang trung bình của các mẫu là 25,24 ns; 25,97 ns và 27,64 ns đối với các mẫu có thời gian phát triển lõi lần lượt là 1 giờ, 5 giờ và 9 giờ. Các mẫu có thời gian sống huỳnh quang dài hơn thường đáp ứng tốt hơn cho các ứng dụng thực nghiệm. Do đó, việc nuôi lõi của các chấm lượng tử kéo dài sẽ góp phần làm tăng chất lượng của chúng.



Hình 30. Đường cong phân rã huỳnh quang của chấm lượng tử CdSe1h/CdS10h

Hình 31. Đường cong phân rã huỳnh quang của chấm lượng tử CdSe5h/CdS10h

Hình 32. Đường cong phân rã huỳnh quang của chấm lượng tử CdSe9h/CdS10h

3.3. Kết quả tổng hợp và nghiên cứu tính chất quang của các chấm lượng tử CdS/ZnS 3.3.1. Đặc điểm nhìn thấy và hình thái của các chấm lượng tử

Hình 33 là ảnh các dung dịch chấm lượng tử CdS/ZnS phân tán trong nước dưới ánh sáng cực tím, phát ra huỳnh quang trong vùng màu xanh. Hình 34 là ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM), ccủa các chấm lượng tử, cho thấy các hạt nano này khá phân tán trong nước và có hình dạng là các chấm nhỏ. Sự phân tán này được đảm bảo bởi chất hoạt động bề mặt citrate bám xung quanh các chấm lượng tử. Dựa trên quan sát TEM, kích thước của các hạt này được ước tính là từ 3 đến 5 nm.



Hình 33. Ảnh dung dịch chấm lượng tử CdS/ZnS theo lượng citrate phản ứng dưới đèn tử ngoại, phát xạ xanh lục (trái: w = 2) và xanh lam (phải: w = 5)



Hình 35. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các chấm lượng tử CdS/ZnS

Kết quả đo nhiễu xạ tia X của mẫu hạt nano CdS/ZnS (hình 35) cho thấy hiệu suất kết tinh của mẫu vẫn còn kém hiệu quả, không đạt được mức độ tốt như các chấm lượng tử chế tạo trong dung môi ở nhiệt độ cao. Điều này có thể giải thích bằng việc vật liệu nano CdS/ZnS chưa thực sự đạt được sự kết tinh mong muốn trong môi trường nước, như điều kiện thực nghiệm yêu cầu. Cần tìm ra điều kiện tối ưu hơn cho quá trình này. Giản đồ nhiễu xạ cũng chỉ ra rằng CdS có cấu trúc greenockite, trong khi ZnS có cấu trúc lục giác wurtzite. Đặc điểm này cùng với độ rộng của các vạch nhiễu xạ cho thấy các hạt có kích thước nano mét.

Kích thước của các chấm lượng tử CdS/ZnS cũng được ước tính từ phổ hấp thụ của chúng. Từ hai phổ hấp thụ trong Hình 36 và 37, chúng ta cũng có thể xác định vị trí bờ hấp thụ của các chấm lượng tử CdS/ZnS tương tự như xác định bờ hấp thụ của các chấm lượng tử ZnS trong Chương 2. Cụ thể, các vị trí này là ~447 nm (với w = 2) và ~435 nm (với w = 5). Đáng chú ý, các giá trị bờ hấp thụ này bị dịch chuyển đáng kể về phía bước sóng xanh so với cạnh hấp thụ của chất bán dẫn CdS khối ($\lambda_{CdS khối}$ ~500 nm). Sự dịch chuyển này về phía bước sóng xanh của bờ hấp thụ cho thấy các hạt nano CdS đang ở chế độ giới hạn lượng tử mạnh.



3.3.2. Phổ phát xạ huỳnh quang của các chấm lượng tử CdS và CdS/ZnS

Hình 38 và 39 trình bày phổ huỳnh quang của các chấm lượng tử CdS và CdS/ZnS tổng hợp với w = 2 trong cùng điều kiện. Cả hai phổ đều có các đỉnh phát xạ ở ~470 nm và ~485 nm. Các đỉnh này liên quan đến sự phát xạ của các hạt nano CdS và dịch chuyển khá nhiều về phía bước sóng ngắn so với bờ hấp thụ của chất bán dẫn CdS khối. Tuy nhiên, kích thước hạt CdS trong mẫu không đồng đều và vẫn quan sát thấy sự phát xạ bề mặt. Các kết quả thu được tương tự như kết quả của mẫu w = 5. Điều này cho thấy rằng lớp phủ ZnS của các hạt nano CdS vẫn chưa được hoàn thiện bằng cách chế tạo trực tiếp loại chấm lượng tử này trong môi trường nước vì ZnS khó hình thành ở nhiệt độ thấp. Đây cũng là một thách thức và cần phải nghiên cứu chi tiết hơn nữa.





Hình 38. Phổ huỳnh quang của các chấm lượng tử CdS tổng hợp với tỉ lệ w=2

Hình 39. Phổ huỳnh quang của các chấm lượng tử CdS/ZnS được tổng hợp với tỉ lệ w=2

3.4. Kết luận

Đã chế tạo thành công các chấm lượng tử CdSe/CdS và CdS/ZnS phân tán trong nước bằng cách sử dụng chất bẫy citrate. Các mẫu chế tạo ra là các dung dịch trong suốt, chứa các hạt nano chấm lượng tử, phát xạ huỳnh quang mạnh dưới ánh sáng đèn tử ngoại. Màu sắc của phát xạ phụ thuộc vào kích thước của hạt CdSe hoặc CdS, kích thước này tăng theo thời gian nuôi tinh thể. Tính chất quang và động học phát quang của các chấm lượng tử cũng đã được nghiên cứu. Các chấm lượng tử CdSe/CdS có chất lượng phát quang tốt, độ bền quang cao, thích hợp cho các ứng dụng đánh dấu huỳnh quang. Tuy đã có sự tiến bộ trong việc chế tạo các chấm lượng tử CdS/ZnS phân tán trong nước, nhưng cần thực hiện thêm nhiều nghiên cứu để tạo ra các hệ chấm lượng tử có chất lượng tốt hơn

Các kết quả nghiên cứu của chương 3 được công bố trong 4 công trình số 1, 2, 8 và 9 trong danh mục các công trình công bố của luận án, và 1 giải pháp hữu ích của cục sở hữu trí tuệ.

Chương 4

KẾT QUẢ TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT QUANG CÁC HẠT NANO SILICA CHỨA CHÂM LƯỢNG TỬ

4.1. Tổng hợp các hạt nano silica chứa chấm lượng tử bằng phương pháp Stöber

Chúng tôi chế tạo các hạt nano silica chứa các chấm lượng tử bằng phương pháp Stöber – không sử dụng chất hoạt động bề mặt. Các hạt nano silica chứa chấm lượng tử được khảo sát kỹ lưỡng theo điều kiện chế tạo và nghiên cứu đặc tính quang học cũng như khả năng ứng dụng trong y – sinh.

18

Luận án thực hiện bọc các chấm lượng tử đã chế tạo một lớp vỏ silica. Các chấm lượng tử CdSe/CdS và CdS/ZnS có nhóm chức carboxyl COO- trên bề mặt do ở trong môi trường citrate, nên tích điện âm. Do mạng nền silica tổng hợp bằng phương pháp sol-gel cũng có điện tích âm, nên để đảm bảo các chấm lượng tử có thể được đưa hiệu quả vào mạng nền silica, cần phải trung hòa điện tích bề mặt của chúng. Aminopropyl triethoxsilane (APTES) được chọn làm chất trung hòa điện tích bề mặt của các chấm lượng tử rước khi chúng được đưa vào silica vì APTES không ảnh hưởng đến các tính chất quang học của các chấm lượng tử và không ảnh hưởng đến các quá trình thủy phân và ngưng tụ trong quá trình tổng hợp các hạt nano silica. Quy trình thực nghiệm để chế tạo các hạt nano silica chứa các chấm lượng tử được thực hiện theo sơ đồ trong Hình 40. Các mẫu sau khi chế tạo cũng được làm sạch bằng cách ly tâm trong cồn sử dụng túi dialysis với tốc độ 10.000 vòng/phút. Sau ít nhất 5 lần rửa, các hạt được phân tán trong các môi trường pH khác nhau cho mục đích nghiên cứu.





Hình 41. Ảnh chụp dung dịch hạt nano silica chứa chấm lượng tử CdSe/CdS với các chấm lượng tử CdSe/CdS được tổng hợp với tỷ lệ Cd:Se:citrate thay đổi: 4:1:10 (A); 4:1:20 (B) và 4:1:30 (C)



Hình 42. Ảnh TEM các hạt nanosilica chứa chấm lượng tử CdSe/CdS

phương pháp Stöber và 4:1:30 (C) 4.2. Kết quả nghiên cứu và tổng hợp các hạt nano CdSe/CdS/SiO₂

4.2.1. Kích thước và hình thái

Hình 40. Sơ đồ quy trình tổng hợp hạt

nano silica chứa chấm lượng tử băng

Các mẫu hạt nano CdSe/CdS/SiO₂ chế tạo được là các dung dịch có màu trắng ngà, đó là màu của silica, trong đó có phân tán các hạt nano CdSe/CdS/SiO₂. Hình 41 trình bày ảnh chụp của các mẫu dung dịch chứa các hạt nano CdSe/CdS/SiO₂ được chế tạo với các tỷ lệ citrate khác nhau. Qua quan sát bằng mắt thường, có thể nhận thấy rằng dung dịch của các mẫu hạt nano CdSe/CdS/SiO₂ khá đồng nhất. Ånh TEM (hình 42) cho thấy các hạt nano silica có dạng cầu, đồng nhất và đơn phân tán trong dung dịch. Nhiều thí nghiệm khác nhau đã được thực hiện cho thấy cường độ phát xạ huỳnh quang tốt nhất đối với các hạt nano silica chứa chấm lượng tử CdSe/CdS với tỷ lệ Cd:Se:citrat là 4:1:20 (tương ứng với w = 2). Do đó, các điều kiện nghiên cứu đối với các hạt nano silica chứa chấm lượng tử CdSe/CdS tổng hợp với tỷ lệ w = 2.

Phân bố kích thước của các hạt nano silica chứa các chấm lượng tử CdSe/CdS cũng được nghiên cứu bằng cách đo tán xạ ánh sáng động (DLS) và thế zeta. Kết quả cho thấy kích thước của các hạt tương đối đồng đều, khá tương đồng với kích thước thu được từ ảnh TEM.



4.2.2. Ảnh hưởng xúc tác NH4OH lên đặc tính của các hạt nano CdSe/CdS/SiO2

Kết quả cho thấy trong điều kiện thực nghiệm, khi sử dụng lượng xúc tác $400\mu l$ (trên 15 ml dung dịch tổng), các hạt nano CdSe/CdS/SiO₂ tạo thành có hình dạng tròn và kích thước đồng đều nhất. Trong các thí nghiệm, đã kiểm tra sự biến thiên của lượng xúc tác và kết quả cho thấy các hạt

nano có hình dạng tròn đồng đều hơn khi sử dụng lượng xúc tác lớn hơn, cho thấy vai trò của xúc tác trong phản ứng thủy phân và ngưng tụ để tạo hạt silica.





Hình 45. Ånh TEM của hạt nano silica chứa chấm lượng tử CdSe/CdS/SiO₂: 300 μl NH₄OH (ảnh phải) và 400 μl NH₄OH (ảnh trái) (Tỷ lệ thể tích lượng chất tham gia phản ứng là TEOS:H₂O:APTES = 15000:713:1,5)

Phổ hấp thụ và huỳnh quang của các hạt nano CdSe/CdS/SiO2 tổng hợp với các lượng chất xúc tác khác nhau được thể hiện trong Hình 46 và 47. Phân tích phổ hấp thụ cho thấy độ hấp thụ của các mẫu hạt nano CdSe/CdS/SiO₂ cao hơn so với các chấm lượng tử CdSe/CdS không có lớp vỏ silica do sự đóng góp của mạng nền silica vào phổ hấp thụ.

Khi lượng xúc tác thấp (200 µl), cường độ huỳnh quang của các hạt nano CdSe/CdS/SiO₂ thấp hơn đáng kể so với các chấm lượng tử không bọc silica, do mạng silica vẫn chưa hình thành hình cầu hoàn toàn do môi trường pH cao đủ để kích thích thủy phân và ngưng tụ, dẫn đến các chấm lượng tử không được bao bọc hoàn toàn bởi lớp vỏ silica, dẫn đến cường độ huỳnh quang thấp hơn. Khi lượng NH₄OH tăng lên 300 µl, cường độ huỳnh quang của các chấm lượng tử trong ma trận silica tăng lên, cho thấy lớp vỏ silica thụ động hóa bề mặt của các chấm lượng tử tốt hơn. Đồng thời, môi trường phản ứng thích hợp tạo ra các hạt silica chứa các chấm lượng tử phân tán tốt hơn, dẫn đến cường độ huỳnh quang tăng lên. Tuy nhiên, khi lượng xúc tác tăng lên 400 µl, cường độ huỳnh quang của các hạt nano CdSe/CdS/SiO₂ giảm xuống, thấp hơn so với các chấm lượng tử CdSe/CdS không phủ silica. Nguyên nhân có thể là do các chấm lượng tử tự do không thể được bao phủ hoàn toàn trong ma trận silica và có thể có nhiều lỗ trong ma trận silica, khiến các chấm lượng tử bị tách khỏi ma trận khi phân tán vào môi trường và bị mất trong quá trình ly tâm và làm sạch.





Hình 46. Phổ hấp thụ quang học theo lượng xúc tác của các hạt nano CdSe/CdS/SiO₂

Hình 47. Phổ huỳnh quang theo lượng xúc tác của các hạt nano CdSe/CdS/SiO₂

4.2.3. Ånh hưởng của tiền chất của silic - TEOS

Các hạt nano CdSe/CdS/SiO₂ được chế tạo với sự thay đổi tiền chất TEOS là 50 µl, 100 µl và 150 µl. Trong các thí nghiệm tổng hợp hạt nano CdSe/CdS/SiO₂, lượng TEOS sử dụng là 150 µl (trên 15 ml tổng thể tích dung dịch), tạo ra hạt nano CdSe/CdS/SiO₂ tròn và đồng đều nhất.





Hình 48. Phổ hấp thụ quang học theo lượng TEOS phản ứng của các hạt nanoCdSe/CdS/SiO₂

Hình 49 *Phổ huỳnh quang theo lượng TEOS phản ứng của các hạt nano CdSe/CdS/SiO*₂

Cường độ huỳnh quang cao nhất khi lượng TEOS là 150 µl, mặc dù lượng chấm lượng tử được thêm vào trong quá trình chế tạo là như nhau đối với tất cả các mẫu. Hiện tượng này có thể được giải

20

thích bằng thực tế là khi lượng TEOS thấp, các hạt nano silica không được hình thành đồng đều, dẫn đến một lượng nhỏ các chấm lượng tử được kết hợp vào các hạt silica và có thể bị mất trong quá trình chế tạo và làm sạch. Khi lượng TEOS tăng lên, các hạt nano silica hình thành đều hơn và tròn hơn, thêm nhiều chấm lượng tử hơn vào mạng nền silica, dẫn đến sự tăng cường độ huỳnh quang do có nhiều chấm lượng tử được bọc trong mạng nền silica.

4.2.4. Ảnh hưởng của lượng nước có mặt trong phản ứng

Kết quả thu được về tính chất quang cho thấy lượng nước phù hợp nhất là ~700 µl. Do đó, để có được chất lượng mẫu tốt và khả năng phát quang cao nhất, các điều kiện xúc tác và lượng APTES sẽ được điều chỉnh theo lượng nước. Cường độ huỳnh quang tốt nhất đạt được khi sử dụng các mẫu được chuẩn bị với 700-800 µl nước (với cùng một lượng các chất ban đầu NH₄OH, APTES, TEOS lần lượt là 300 µl, 1,5 µl, và 150µl.) Tuy nhiên, nếu lượng nước tiếp tục tăng, cường độ huỳnh quang của các mẫu sẽ có xu hướng giảm. Sự phụ thuộc của cường độ huỳnh quang của các hạt nano CdSe/CdS/SiO₂ vào lượng nước tham gia phản ứng.

4.2.5. Ånh hưởng của lượng APTES

Kết quả nghiên cứu của luận án cho thấy lượng APTES tối ưu nhất có thể nằm trong khoảng từ 3 đến 9 μ l. Hình 50 biểu diễn sự phụ thuộc của cường độ huỳnh quang của hạt nano CdSe/CdS/SiO₂ vào lượng APTES tham gia phản ứng. Lượng chất phản ứng tối ưu nhất để tạo ra hạt nano CdSe/CdS/SiO2 có kích thước đồng đều, đơn phân tán và phát xạ huỳnh quang tốt nhất là 300 μ l NH4OH, 150 μ l TEOS, 1,5 μ l APTES, 713 μ l H₂O.



4.2.6. Chất lượng quang của các hạt nano theo thời gian lưu trữ

Sau khoảng một tháng lưu trữ, cường độ huỳnh quang của các hạt nano silica chứa chấm lượng tử giảm khoảng 50% so với giá trị ban đầu. Sau khoảng ba tháng, nó trở nên ổn định hơn và không giảm nhiều.



Hình 51. Phổ huỳnh quang theo thời gian lưu trữ của mẫu CdSe/CdS/SiO2

4.3. Kết quả nghiên cứu và tổng hợp hạt nano CdS/ZnS/SiO₂

4.3.1. Kết quả tổng hợp các hạt nano CdS/ZnS/SiO₂

Việc chế tạo các chấm lượng tử CdS/ZnS trong môi trường nước/citrat ở nhiệt độ dưới 100°C đặt ra một thách thức vì chất bán dẫn ZnS khó hình thành ở nhiệt độ thấp. Tuy nhiên, phương pháp này giúp giảm thiểu độc tính trong quá trình tổng hợp các chấm lượng tử. Sau khi chế tạo, các chấm lượng tử CdS/ZnS được phân tán trong nước và sau đó được phủ một lớp vỏ silica bằng phương pháp Stöber, tương tự như quy trình chế tạo các hạt nano CdSe/CdS/SiO₂. Lớp vỏ silica, như đã nghiên cứu, sẽ giúp tăng cường các ưu điểm của các hạt nano này trong các ứng dụng y sinh như các dấu hiệu huỳnh quang và hình ảnh sinh học. Kết quả nghiên cứu về chế tạo các hạt nano CdS/ZnS/SiO₂ đã được nghiên cứu dựa trên sự thay đổi lượng chất xúc tác NH4OH. Hình 52 là ảnh TEM của mẫu

hạt nano silica chứa các chấm lượng tử CdS/ZnS theo lượng chất xúc tác có trong phản ứng. Ảnh ngoài cùng bên phải là các hạt nano CdS/ZnS/SiO₂ tổng hợp với 450 µL trong tổng số 15 mL dung dịch, bao gồm hình ảnh HR-TEM chụp từ một vùng trong hạt nano SiO₂. Vùng tinh thể trong hạt SiO₂ quan sát thấy trong hình ảnh này được quy cho các chấm lượng tử CdS/ZnS trong hạt nano silica. Các hạt nano SiO₂ không được hình thành rõ ràng với một lượng nhỏ chất xúc tác. Tuy nhiên, có thể quan sát thấy các cụm SiO₂ kết tụ thành các hạt có kích thước trung bình 60-80 nm. Khi lượng chất xúc tác tăng lên 300 µL, các hạt nano SiO₂ có biên hạt rõ ràng hơn. Khi lượng chất xúc tác tăng lên 4,5 lần, các hạt nano silica hình thành khá tròn với bề mặt tương đối nhẵn, với kích thước 100-120 nm. Tuy nhiên, kết quả khảo sát chỉ ra rằng với liều lượng chất xúc tác cao hơn, sự phát xạ của các chấm lượng tử sẽ bị ảnh hưởng, tương tự như trường hợp của các chấm lượng tử CdSe/CdS.



Hình 52. Ảnh TEM theo tỷ lệ TEOS:Cd:NH4OH từ trái sang phải là 1,5:4:1; 1,5:4:3, và 1,5:4:4,5 của các hạt nano silica chứa chấm lượng tử CdS/ZnS

4.3.2. Tính quang của các hạt nano CdS/ZnS/SiO2

Hình 53 trình bày phổ hấp thụ quang học của các hạt nano CdS/ZnS/SiO₂ theo lượng xúc tác và được so sánh với phổ hấp thụ quang học của các chấm lượng tử CdS/ZnS không bọc silica với cùng nồng độ chấm lượng tử. Phổ hấp thụ quang học của các hạt nano CdS/ZnS/SiO₂ quan sát thấy là các đường dốc và khó xác định bờ hấp thụ không như bờ hấp thụ của các chấm lượng tử CdS/ZnS không bọc silica. Độ hấp thụ của các hạt nano CdS/ZnS/SiO₂ cao hơn đáng kể so với các chấm lượng tử CdS/ZnS, nhờ vào đóng góp hấp thụ của nền silica.





Hình 53. Phổ hấp thụ theo lượng xúc tác phản ứng của các hạt nano CdS/ZnS/SiO₂ (các đường 2, 3, 4), và phổ hấp thụ của các chấm lượng tử CdS/ZnS không có silica (đường 1)

Hình 54. Phổ huỳnh quang theo lượng xúc tác phản ứng của các hạt nano CdS/ZnS/SiO₂ (các đường 2, 3, 4), và phổ hấp thụ của các chấm lượng tử CdS/ZnS không có silica (đường 1)

Hình 54 trình bày các phổ huỳnh quang của các hạt nano CdS/ZnS/SiO₂. Kết quả cho thấy, cường độ phát xạ của các hạt nano CdS/ZnS/SiO₂ với lượng xúc tác nhỏ nhất (đường số 2) đã bị giảm đáng kể so với cường độ phát xạ của các chấm lượng tử CdS/ZnS không được bọc bởi silica. Sự giảm này có thể được giải thích bởi lượng xúc tác quá ít, không đủ để tạo ra hạt nano silica, dẫn đến sự mất mát các chấm lượng tử CdS/ZnS trong quá trình rửa mẫu, từ đó làm giảm cường độ huỳnh quang của các mẫu. Hiện tượng này cũng phù hợp với việc quan sát thấy trong ảnh TEM. Tuy nhiên, cường độ phát xạ huỳnh quang của các hạt nano CdS/ZnS/SiO₂ (đường số 3) lại tăng cao hơn so với cường độ huỳnh quang của các chấm lượng tử CdS/ZnS không bọc. Sự tăng này có thể được giải thích do các hạt silica được tổng hợp hình thành hoàn chỉnh và bọc kín các chấm lượng tử CdS/ZnS, từ đó làm tăng cường độ huỳnh quang.

Đối với mẫu hạt nano CdS/ZnS/SiO₂ tổng hợp với lượng xúc tác lớn nhất (đường số 4), cường độ phát xạ huỳnh quang của mẫu lại bị giảm dù các hạt nano silica tạo thành đồng đều hơn, có hình dạng cầu và biên hạt thực sự rõ nét. Sự giảm này có thể được giải thích do lượng xúc tác lớn có mặt trong phản ứng tạo hạt, nên làm tăng độ pH của dung dịch, dẫn đến phát xạ của các chấm lượng tử CdS/ZnS trong nền silica bị giảm. Trong điều kiện thực tế đã khảo sát, lượng chất tham gia phản ứng tối ưu nhất để tạo ra các hạt nano CdS/ZnS/SiO₂ có phát xạ huỳnh quang tốt nhất theo tỷ lệ là n_{TEOS} : n_{Cd} : n_{NH4OH} = 1,5:4:3; trong đó quy ước n_{Cd} là tỷ lệ của thể tích dung dịch CdS/ZnS đã dùng trong thí nghiệm.

Hình 55 trình bày phố phân rã huỳnh quang theo thời gian của các hạt nano CdS/ZnS/SiO₂ và các chấm lượng tử CdS/ZnS không có lớp vỏ silica dưới bước sóng kích thích của laser 405 nm và bước sóng phát xạ huỳnh quang là 480 nm. Bằng cách phân tích dựa trên tập hợp nhiều hàm mũ, thời gian sống trung bình của các hạt nano CdS/ZnS/SiO₂ được đánh giá là ~ 38,6 ns, lớn hơn so với thời gian sống trung bình của các hạt nano CdS/ZnS không có lớp vỏ silica (~ 33,5 ns). Sự tăng thời gian sống phát quang này có thể được giải thích bởi sự ổn định của phát xạ của các chấm lượng tử CdS/ZnS trong mạng nền silica, và bề mặt các chấm lượng tử cũng được bảo vệ bởi lớp vỏ silica, dẫn đến thời gian sống kéo dài hơn. Điều này có ý nghĩa quan trọng trong việc áp dụng các hạt nano CdS/ZnS/SiO₂ vào các ứng dụng đánh dấu huỳnh quang.



Hình 55. Đường cong phân rã huỳnh quang của các hạt nano CdS/ZnS/SiO₂ và các chấm lượng tử CdSe/CdS không bọc silica trong cùng điều kiện.

4.5. Kết luận

Đã chế tạo thành công các hạt nano silica chứa chấm lượng tử CdSe/CdS và CdS/ZnS bằng phương pháp Stöber. Các hạt nano này có dạng cầu và kích thước nằm trong khoảng từ 70 đến 150 nm tùy thuộc vào điều kiện chế tạo. Đã tiến hành khảo sát các đặc điểm về hình thái, kích thước, độ phân tán và tính chất quang của các hạt nano này dưới các điều kiện chế tạo khác nhau. Đề tài luận án cũng đã xác định được điều kiện tối ưu để chế tạo các hạt nano silica chứa chấm lượng tử có hình dạng cầu, đơn phân tán và có cường độ phát quang mạnh nhất có thể.

Các kết quả nghiên cứu của chương 4 đã được công bố trong các công trình số 4, 5, 7, 8 trong danh mục công trình công bố của luận án.

KÉT LUÂN

1. Đã chế tạo thành công các chấm lượng tử ZnS và ZnS pha tạp và đồng pha tạp các ion đất hiếm Eu³⁺ và Ce³⁺ trong dung môi ở nhiệt độ cao. Các tham số bức xạ đã được tính toán cho các chuyển dời của các ion Eu³⁺ và Ce³⁺ trong mạng nền ZnS. Năng lượng vùng cấm của các chấm lượng tử ZnS:Ce, ZnS:Eu và ZnS đồng pha tạp các ion Eu³⁺ và Ce³⁺ giảm so với năng lượng vùng cấm của các CHÂM lượng tử ZnS không pha tạp. Lần đầu tiên đã nghiên cứu và giải thích cơ chế truyền năng lượng giữa ion Ce và ion Eu trong chấm lượng tử ZnS. Quá trình truyền năng lượng ion Ce³⁺ tới ion Eu³⁺ được quy cho tương tác lưỡng cực - lưỡng cực với khoảng cách truyền tới hạn là 8,26 Å. Tọa độ màu CIE cho thấy tông màu của các chấm lượng tử ZnS đồng pha tạp Eu³⁺ và Ce³⁺ gần như trắng ở nồng độ Eu³⁺ 4,0%. Đặc điểm này hứa hẹn các chấm lượng tử ZnS đồng pha tạp ion Ce³⁺ và Eu³⁺ là vật liệu tiềm năng cho chế tạo thiết bị phát ánh sáng trắng.

2. Đã tổng hợp thành công các chấm lượng tử CdSe/CdS và CdS/ZnS phân tán trong nước bằng cách sử dụng chất bẫy citrate - một phương pháp an toàn với hoá chất ít độc hại, đặc biệt là nhiệt

độ tạo mẫu nhỏ. Các hệ mẫu vật liệu chế tạo được là các dung dịch trong suốt, chứa các chấm lượng tử, phát xạ huỳnh quang mạnh dưới ánh sáng của đèn tử ngoại, màu sắc phát xạ huỳnh quang phụ thuộc vào kích thước của chấm lượng tử lõi. Kích thước của các chấm lượng tử lõi tăng lên khi thời gian nuôi mẫu gia tăng. Tính chất quang của các chấm lượng tử đã được khảo sát một cách có hệ thống, phụ thuộc vào nồng độ của chất bẫy là citrate. Các chấm lượng tử có chất lượng phát quang tốt, với thời gian sống phát quang khoảng vài chục ns, phù hợp để sử dụng làm chất đánh dấu huỳnh quang. Trong điều kiện thường, các mẫu chấm lượng tử đơn chế tạo với tỷ lệ w = 2 (tương ứng với tỷ lệ mol Cd:Se:citrate là 4:1:20) có hiệu suất lượng tử lớn nhất. Thời gian lưu trữ cho chất lượng quang cao nhất là từ 3 tháng đến 1 năm. Điều kiện tối ưu để có các chấm lượng tử CdS/ZnS chế tạo trong citrate ccần nghiên cứu thêm do ZnS rất khó tạo thành ở nhiệt độ thấp.

3. Đã chế tạo thành công các hạt nano silica chứa các hệ chấm lượng tử CdSe/CdS và CdS/ZnS bằng phương pháp Stöber. Các hạt nano silica có dạng cầu, đơn phân tán trong dung dịch, kích thước từ ~70 - 150 nm phụ thuộc vào điều kiện tổng hợp. Tính chất về hình thái, kích thước, độ phân tán và tính quang của các hạt nano đã được khảo sát một cách kỹ lưỡng theo các điều kiện chế tạo khác nhau. Lượng chất tham gia phản ứng tối ưu để tạo ra các hạt nano CdSe/CdS/SiO₂ có kích thước đồng đều, đơn phân tán và có phát xạ huỳnh quang tốt nhất là 300 µl NH₄OH, 150 µl TEOS, 1.5 µl APTES, 713 µl H₂O; lượng chất tham gia phản ứng tối ru để tạo ra các hạt nano CdS/ZnS/SiO₂ có phát xạ huỳnh quang tốt nhất là n_{TEOS}:n_{Cd}:n_{NH4OH} = 1,5:4:3; trong đó quy ước n_{Cd} là tỷ lệ của thể tích dung dịch CdS/ZnS đã dùng trong thí nghiệm.Các hạt nano silica có tâm phát quang là các chấm lượng tử này có hứa hẹn các tiềm năng ứng dụng trong nhiều lĩnh vực dán nhãn. Thời gian sống phát quang của các hạt nano silica chứa chấm lượng tử dài hơn so với các chấm lượng tử tự do.

DANH MỤC CÁC BÀI BÁO ĐÃ XUẤT BẢN LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

1. <u>Chu Anh Tuan</u>, Ngo Van Hoang, Trinh Duc Thanh Giang, Nguyen Thi Lan, Dinh Thi Ha, Nguyen Thi Thanh Xoan, Vu Thi Thanh Hương, Le Tien Ha, Nguyen Thi Lan Anh, Chu Viet Ha, Tran Hong Nhung, and Vu Thi Kim Lien "CdSe/CdS nanoparticles in aqueous solution: fabrication and optical characterization", *Proceedings of the National Conference on Solid State Physics and Materials Science* – SPMS, 2017, ISBN: 978-604-95-0325-2.

2. Chu Viet Ha, Ngo Van Hoang, <u>Chu Anh Tuan</u>, Phạm Thuy Anh, Nguyen Ngoc Le, Vu Thị Kim Lien. Blue – Green emission of CdS quantum dots dipersed in citrate aqueous solution. *Proceedings of the National Conference on Solid State Physics and Materials Science – SPMS 2017.* ISBN: 978-604-95-0325-2

3. <u>C.A. Tuan</u>, V.H. Yen, K.C. Cuong , N.T.M. Thuy, P.M. An, N.TB. Ngoc, D.T. Hue, A. Xayyadeth, Y.Peng, N.N. Le, N.T.K. Van, L.T. Ha, N.T. Kien, C.V.Ha. Optical properties and energy transfer mechanism of Eu^{3+} , Ce^{3+} doped and co-doped ZnS quantum dots. *Journal of Luminescence*, Volume 236, 2021, 118106 (**ISI, Q2, IF** = **3,28**).

4. Chu Viet Ha, <u>Chu Anh Tuan</u>, Nguyen Thi Bich Ngoc, Nguyen Quang Liem, Vu Thi Kim Lien. Synthesis and Optical Characterizations of the Fluorescence Silica Nanoparticles Containing Quantum Dots. 2020. *VNU Journal of Science: Mathematics-Physics*, 36 (2)

5. <u>Chu Anh Tuan</u>, Vu Thi Kim Lien, Nguyen Thi Hang Nga, Nguyen Ngoc Le, Nguyen Thi Bich Ngoc, Ngo Van Hoang, Chu Viet Ha, Effect of Electric Neutralizer (APTES) on Optical Properties Of Silica Nanoparticales Containing CdSe/CdS Quantum Dots. *Advances in Optics, Photonics, Spectroscopy & Applications XI*, 2021, pp 153-156, ISBN: 978-604-9988-20-2

6. <u>Chu Anh Tuan</u>, Vu Thi Kim Lien, Do Minh Hoat, Vu Thi Hong Hanh, Nguyen Thanh Binh, Le Tien Ha, Chu Viet Ha, Optical Characterization of Ce doped ZnS Quantum Dots. 2023. *Proceedings of The XIII National Conference on Solid State Physics and Materials Science XIII* – SPMS 2023, 432-436.

Vu Thi Kim Lien, Do Minh Hoat, <u>Chu Anh Tuan</u>, Tran Thi Bich, Doan Quang Huy, Le Tien Ha, Nguyen Thi Bich Ngoc, Ngo Van Hoang, Chu Viet Ha. Effect of precursor and catalysts amounts on optical properties of silica nanoparticales containing CdSe/CdS Quantum dots. 2023. *Proceedings of The XIII National Conference on Solid State Physics and Materials Science XIII* – SPMS 2023, 172-178.
 <u>Chu Anh Tuan</u>, Vu Thi Kim Lien, Vu Van Khai, Durong Thi Phuong Chi, Le Tien Ha, Chu Viet Ha, Optical Characterizations of CdS/ZnS and CdS/ZnS/SiO2 Nanoparticles For Labelling Applications, *TNU Journal of Science and Technology*, 228(10): 287 - 295 2023 (ACI index).

9. <u>Chu Anh Tuấn</u>, Chu Việt Hà, Bằng độc quyền Giải pháp hữu ích: "*Quy trình tổng hợp vật liệu chấm lượng tử nano bán dẫn A^{II}B^{VI} có cấu trúc lõi vỏ trong môi trường nước dùng cho các ứng dụng dán nhãn huỳnh quang*", đã được chấp nhận đơn hợp lệ No. 103540/QD-SHTT của Cục sở hữu trí tuệ, Bộ Khoa học và Công nghệ Việt Nam.