BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

VIÊN HÀN LÂM KHOA HOC VÀ CÔNG NGHÊ VIÊT NAM HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Chu Anh Tuấn

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

Mã số:

Chuyên Ngành: Vật Lý Chất Rắn 9440104

LUẬN ÁN TIẾN SĨ VẬT LÝ CHẤT RẮN

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HOC: 1. PGS.TS. Chu Việt Hà 2. PGS.TS. Trần Hồng Nhung

Hà Nội, năm 2024

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của bản thân tôi. Dưới sự hướng dẫn của PGS.TS. Chu Việt Hà và cố PGS TS Trần Hồng Nhung, các kết quả nghiên cứu và các kết luận trong luận án này là trung thực với kết quả thực nghiệm thu được, không sao chép từ bất kỳ một nguồn nào và dưới bất cứ một hình thức nào. Việc tham khảo các nguồn tài liệu đã được thực hiện trích dẫn và ghi nguồn tài liệu tham khảo đúng quy định.

Hà Nội, tháng 9 năm 2024

Nghiên cứu sinh

Chu Anh Tuấn

LỜI CẢM ƠN

Tôi xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc nhất tới *PGS.TS. Chu Việt Hà* làm việc tại trường Đại học Sư phạm – Đại học Thái Nguyên, là người thầy hết lòng giúp đỡ, định hướng nghiên cứu, tạo mọi điều kiện cơ sở vật chất để tôi hoàn thành luận án.

Tôi xin bày tỏ lòng kính trọng và biết ơn tới cố *PGS.TS. Trần Hồng Nhung* trước khi qua đời làm việc ở phòng Nanobiophotonics – Viện Vật lý – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam người hướng dẫn thứ hai đã tận tình giúp đỡ tôi trong thời gian học tập và nghiên cứu.

Tôi xin trân trọng cảm ơn các thầy cô các bạn học viên, sinh viên Khoa Vật lý, Trường Đại học Sư pham – Đại học Thái Nguyên đã giúp đỡ và đồng hành cùng tôi trong quá trình làm thực nghiệm cho luận án.

Tôi xin cảm ơn các thành viên nhóm nghiên cứu Nanobiophotonics, Trung tâm Điện tử Lượng tử – Viện Vật lý – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã tạo điều kiện để tôi hoàn thành được luận án. Tôi xin trân trọng cảm ơn PGS TS Nghiêm Thị Hà Liên đã giúp đỡ tôi và đưa ra những lời khuyên về kiến thức và kinh nghiệm nghiên cứu. Tôi xin chân thành cảm ơn TS Nguyễn Thị Bích Ngọc đã trợ giúp tôi rất nhiều trong nghiên cứu để tôi hoàn thành luận án.

Tôi xin gửi lời cảm ơn chân thành đến lãnh đạo Học viện Y dược học cổ truyền Việt Nam nơi tôi đang công tác đã tạo mọi điều kiện cho tôi có thể hoàn thành việc học tập và nghiên cứu khoa học.

Bên cạnh đó, tôi cũng xin cảm ơn Phòng sau đại học, Khoa Vật lý, Học viện Khoa học và Công Nghệ đã tạo mọi điều kiện để giúp tôi trong quá trình học tập tại học viện.

Cuối cùng tôi xin gửi lời cảm ơn tới gia đình, bạn bè đã luôn bên cạnh, ủng hộ và động viên để tôi có thể hoàn thành quá trình học tập, nghiên cứu và thực hiện luận án nghiệp này.

> Hà Nội, tháng năm 2024 Nghiên cứu sinh

> > Chu Anh Tuấn

MỞ ĐẦU	1
CHƯỜNG 1	. 10
TỔNG QUAN CÁC VẤN ĐỀ NGHIÊN CỨU	. 10
1.1. Các tính chất và một số vấn đề liên quan đến chấm lượng tử	. 10
1.1.1. Đôi nét về chấm lượng tử và hiệu ứng giam giữ lượng tử	. 10
1.1.2. Các mức năng lượng của hạt tải trong các chấm lượng tử	. 12
1.1.3. Các đặc tính quang của chấm lượng tử	. 17
1.1.4. Sự độc hại của các chấm lượng tử	. 21
1.2. Vật liệu phát quang và các chấm lượng tử pha tạp ion đất hiếm	. 22
1.2.1. Các ion đất hiếm trong nền rắn	.22
1.2.2. Lý thuyết Judd-Ofelt	.25
1.2.3. Ion Eu trong nền chất rắn	.26
1.2.4. Nguyên tố đất hiếm Ce và các vật liệu nano pha tạp Ce	.28
1.3. Nghiên cứu tổng hợp các hạt nano bán dẫn và các chấm lượng tử	. 29
1.4. Nghiên cứu tổng hợp các hạt nano silica chứa chấm lượng tử	. 31
1.4.1. Đặc điểm chung các hạt nano silica phát xạ huỳnh quang	. 31
1.4.2. Các phương pháp tổng hợp hạt nano silica	. 32
1.4.3. Nghiên cứu tổng hợp các hạt nano silica chứa chấm lượng tử	. 32
1.4.4. Một số phương pháp chế tạo hạt nano silica chứa chấm lượng tử	. 33
1.5. Kết luận	. 35
CHƯỜNG 2	. 36
KẾT QUẢ CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU CÁC CHẤM LƯỢNG TỬ ZnS	
PHA TẠP CÁC ION Eu VÀ Ce CHO ỨNG DỤNG PHÁT XẠ ÁNH SÁNG	
TRÅNG	. 36
2.1. Thực nghiệm chế tạo các chấm lượng tử ZnS pha tạp Eu và Ce trong dung	
môi ở nhiệt độ cao	. 36
2.1.1. Chế tạo các chấm lượng tử ZnS	. 37
2.1.2. Chế tạo các chấm lượng tử ZnS pha tạp Eu và Ce	. 38
2.2. Kết quả tổng hợp và đặc điểm hình thái, cấu trúc của các chấm lượng tử	
ZnS và ZnS pha tạp	. 39

2.2.1. Ảnh hiển vi điện tử truyền qua TEM	. 39
2.2.2. Phân tích cấu trúc và thành phần của các chấm lượng tử	. 40
2.2.3. Tính chất quang của các chấm lượng tử ZnS và ZnS pha tạp ion Eu và Ce	. 43
2.4. Kết luận	. 54
CHƯƠNG 3	. 55
KẾT QUẢ CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU CÁC CHẤM LƯỢNG TỬ TRÊN	
VẬT LIỆU CdSe VÀ CdS	. 55
3.1. Thực nghiệm tổng hợp các chấm lượng tử CdSe/CdS và CdS/ZnS phân tán	
trong nước	. 55
3.1.1. Tổng hợp các chấm lượng tử CdSe/CdS trực tiếp trong môi trường nước	. 56
3.1.2. Chế tạo các chấm lượng tử CdS/ZnS	. 58
3.2. Kết quả tổng hợp và nghiên cứu tính chất quang của các chấm lượng tử	
CdSe/CdS	. 59
3.2.1. Đặc điểm nhìn thấy và hình thái của các chấm lượng tử	. 59
3.2.2. Các tính chất quang của các chấm lượng tử CdSe/CdS	.62
3.3. Kết quả tổng hợp và nghiên cứu tính chất quang của các chấm lượng tử	
CdS/ZnS	. 83
3.3.1. Đặc điểm nhìn thấy và hình thái của các chấm lượng tử	. 83
3.3.2. Phổ hấp thụ quang học của các chấm lượng tử CdS và CdS/ZnS	. 84
3.3.3. Phổ phát xạ huỳnh quang của các chấm lượng tử CdS và CdS/ZnS	. 86
3.4. Kết luận	. 89
CHƯƠNG 4	. 91
KẾT QUẢ TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT QUANG CÁC	
HẠT NANO SILICA CHỨA CHÂM LƯỢNG TỬ	. 91
4.1. Tổng hợp các hạt nano silica chứa chấm lượng tử bằng phương pháp	
Stöber	. 91
4.1.1. Tổng hợp các hạt nano silica chứa các chấm lượng tử CdSe/CdS	. 93
4.1.2. Tổng hợp các hạt nano silica chứa các chấm lượng tử CdS/ZnS	. 95
4.2. Kết quả nghiên cứu và tổng hợp các hạt nano CdSe/CdS/SiO ₂	. 96
4.2.1. Kích thước và hình thái	. 96
4.2.2. Biểu hiện quang học của các hạt nano CdSe/CdS/SiO ₂	. 97

4.2.3. Bán kính thủy động học, phân bố kích thước hạt, và biểu đồ thế zeta của	
các hạt nano CdSe/CdS/SiO ₂	. 99
4.2.4. Ảnh hưởng của các điều kiện tổng hợp lên đặc tính của các hạt nano	
CdSe/CdS/SiO ₂	100
4.3. Kết quả nghiên cứu và tổng hợp hạt nano CdS/ZnS/SiO ₂	108
4.3.1. Kết quả tổng hợp các hạt nano CdS/ZnS/SiO ₂	108
4.3.2. Tính quang của các hạt nano CdS/ZnS/SiO ₂	109
4.5. Kết luận	112
KẾT LUẬN	114
DANH MỤC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ CỦA LUẬN ÁN	116
TÀI LIỆU THAM KHẢO	118
PHỤ LỤC CÁC PHÉP ĐO THỰC NGHIỆM THỰC HIỆN TRONG LUẬN	
ÁN1	129

Ký hiệu	Tiếng Anh	Dịch nghĩa, công thức		
ТОР	Trioctylphosphine	C ₂₄ H ₅₁ P		
ODE	Octadecene	C ₁₈ H ₃₆		
TEM	Transmission Electron	Kính hiển vi điện tử truyền qua		
	Microscopy			
Citrate	Trisodium citrate dihydrate	$C_6H_5Na_3O_7\bullet 2H_2O$		
UV	Ultra violet Cực tím			
UV-Vis	Ultra violet - Visible	Cực tím – khả kiến		
NIR	near infrared Hồng ngoại gần			

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 1.1. Các thông số mạng tinh thể của một số hợp chất thuộc nhóm $A^{II}B^{VI}$ tại
nhiệt độ phòng [2]11
Bảng 1.2. Cấu hình điện tử của các ion nguyên tố đất hiếm [52]24
Bảng 2.1. Các mẫu chấm lượng tử ZnS và ZnS pha tạp các ion Eu ³⁺ /Ce ³⁺ với tỷ lệ
pha tạp khác nhau
Bảng 2.2. Các kết quả tính toán được từ phổ nhiễu xạ tia X tại mặt phẳng mạng $(1\ 1\ 1)$
Bảng 2.3. Kích thước hạt và năng lượng vùng cấm của các chấm lượng tử ZnS,
ZnS:Eu1%, ZnS:Ce1% và ZnS:Ce1% Eu1-4%47
Bảng 2.4. 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
Bảng 3.1. Thành phần lượng chất để tổng hợp các chấm lượng tử CdSe/CdS56
Bảng 3.2. Lượng hoá chất để tổng hợp các chấm lượng tử CdS/ZnS 55
Bảng 3.3 Kích thước lõi chấm lượng tử CdSe với thời gian nuôi mẫukhác nhau 64
Bảng 3.4. Đánh giá kích thước của các hạt nano CdSe với các tỷ lệ chất bẫy khác
nhau
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 nhau74
Bảng 3.6. Bán kính lõi CdS của các chấm lượng tử CdS/ZnS với các tỉ lệ w khác
nhau
Bảng 4.1. Thí nghiệm chế tạo các hạt nano CdSe/CdS/SiO ₂ với lượng xúc tác thay đổi 87
Bảng 4.2. Thí nghiệm chế tạo các hạt nano CdSe/CdS/SiO ₂ với lượng TEOS thay
đổi
Bảng 4.3. Thí nghiệm chế tạo các hạt nano CdSe/CdS/SiO ₂ với lượng APTES thay
đổi
Bảng 4.4. Thí nghiệm chế tạo các hạt nano CdSe/CdS/SiO ₂ với lượng nước thay đổi
Bảng 4.5. Thí nghiệm chế tạo các hạt nano CdS/ZnS/SiO ₂ với lượng xúc tác thay
đôi89

DANH MỤC CÁC HÌNH VĨ, ĐỒ THỊ

Hình 1.1. Minh hoạ hộp thế cầu có bờ thế vô hạn13
Hình 1.2. Các chuyển dời quang được phép giữa các trạng thái của điện tử và lỗ
trống được lượng tử hóa trong trường hợp khử suy biến [11] 17
Hình 1.3. Các chuyển dời quang được phép trong chấm lượng tử bán dẫn theo
mô hình cặp điện tử - lỗ trống [11]17
Hình 1.4. Sơ đồ các mức năng lượng của ion đất hiếm bị tách do tương tác
điện tử - điện tử và điện tử - mạng [58]25
Hình 1.5. Giản đồ mức năng lượng của các dịch chuyển quang của ion
Eu ³⁺ [58]27
Hình 1.6. Minh họa cấu trúc của một chấm lượng tử có thể phân tán trong môi
trường sinh học
Hình 1.7. Minh họa một số mô hình hạt nano silica được chế tạo chứa các chấm
lượng tử
Hình 1.8. Quy trình tổng hợp hạt nano silica chứa các chấm lượng tử thông qua
phương pháp micelle đảo [79]34
Hình 2.1. Minh họa dụng cụ thí nghiệm chế tạo các chấm lượng tử ZnS và ZnS
pha tạp
Hình 2.2. Sơ đồ quy trình chế tạo các hạt nano ZnS 37
Hình 2.3. Sơ đồ quy trình chế tạo các chấm lượng tử ZnS pha tạp các ion
Eu ³⁺ /Ce ³⁺
Hình 2.4. Ảnh TEM của các chấm lượng tử ZnS (A), ZnS:Ce ³⁺ (B); và
$ZnS:Ce^{3},Eu^{3+}(C)$ 40
Hình 2.5. Phổ XPS của mẫu chấm lượng tử ZnS:Ce1%Eu1% (hình a), của 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 liệu41
Hình 2.6. 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%42
Hình 2.7. Phổ kích thích huỳnh quang của mẫu chấm lượng tử ZnS:Eu1%,44
Hình 2.8. 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 xa là 617 nm (tượng ứng Hình 2.9. 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 $(\alpha hv)^2$ vào hv của các mẫu (hình b)..46 Hình 2.10. Phổ phát xa quang huỳnh quang của các chấm lượng tử ZnS (a), của các chấm lượng tử ZnS:Ce1% (b), và phổ kích thích huỳnh quang của các chấm Hình 2.11. Phổ huỳnh quang của các chấm lượng tử ZnS đồng pha tạp các ion Hình 2.12. 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. (b) Các đường liền nét là đường cong phù hợp với phương trình (3.8)......50 Hình 2.13. Sơ đồ mức năng lương và các quá trình truyền năng lương cho các ion Ce³⁺ và Eu³⁺ đồng pha tạp trong các chấm lương tử ZnS dưới sư kích thích của Hình 2.14. Biểu đồ màu CIE của các chấm lượng tử ZnS:Ce³⁺1%Eu³⁺(x = 1–4%). 54 Hình 3.2. Mô hình chấm lượng tử chế tạo trong môi trường nước/citrate......56 Hình 3.3 Minh hoạ quy trình tạo hạt nano chấm lượng tử CdSe......57 Hình 3.6. Ánh chup các mẫu dung dịch chẩm lượng tử CdSe/CdS dưới ánh sáng thường (bên trái) và ánh sáng đèn tử ngoại (bên phải) với các tỷ lê Cd:Se:citrate Hình 3.7. Ảnh TEM của các chấm lương tử CdSe/CdS với các tỷ lê mol Hình 3.8 Ảnh chụp bằng ánh sáng tử ngoại cácsợi bông trắng được nhuộm màu bởi các chấm lương tử CdSe/CdS.60 Hình 3.9. Phổ tán xạ Raman của các chấm lượng tử CdSe/CdS......61

Hình 3.10. Giản đồ nhiễu xa tia X của các mẫu chấm lương 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. Hình 3.12 Phố hấp thụ quang học của các mẫu CdSe w=3 theo thời gian nuôi mẫu......63 Hình 3.14. Sư phu thuộc của kích thước và đô rông vùng cấm của các mẫu CdSe w=1 theo thời gian phản ứng65 Hình 3.15 Sư phu thuộc của kích thước và đô rông vùng cấm của các mẫu CdSe w=3 theo thời gian phản ứng65 Hình 3.16. 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 ...66 Hình 3.17. Phổ hấp thụ của các chấm lượng tử CdSe/CdS với các tỷ lệ mol Hình 3.18. Phổ huỳnh quang của mẫu chấm lương tử CdSe và CdSe/CdS w=1 Hình 3.19. Phổ huỳnh quang của mẫu chấm lương tử CdSe và CdSe/CdS w=3 dưới bước sóng kích thích 480 nm69 Hình 3.20 Sơ đồ cấu trúc vùng năng lượng của chấm lượng tử CdSe/CdS [102] (a, Không có ứng suất; b, có ứng suất).....70 Hình 3.21. 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......70 Hình 3.22. 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......71 Hình 3.23. Sơ đồ cấu trúc vùng năng lương của chấm lương tử CdSe/CdS theo đô dày lớp vỏ [102].....71 Hình 3.24. Phổ huỳnh quang của mẫu chấm lượng tử CdSe theo tỷ lê citrate dưới bước sóng kích thích 480 nm ở nhiệt độ phòng73

Hình 3.25. 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......74

Hình 3.26. Phổ huỳnh quang của mẫu chấm lượng tử CdSe w=1 đo ngay sau khi			
tổng hợp và sau10 ngày chế tạo76			
Hình 3.27. Phổ huỳnh quang của mẫu chấm lượng tử CdSe/CdS w=1 theo thời			
gian lưu trữ76			
Hình 3.28. Minh hoạ cơ chế thụ động bề mặt của chấm lượng tử: Các liên kết treo			
bị trung hoà			
Hình 3.29. Phổ huỳnh quang của mẫu chấm lượng tử CdSe /CdS w=1 theo thời			
gian bảo quản77			
Hình 3.30. Phổ huỳnh quang của các chấm lượng tử CdSe w=1 theo thời gian chế			
tạo khác nhau, bước sóng kích thích 470 nm78			
Hình 3.31 Phổ hấp thụ quang học của mẫu chấm lượng tử CdSe/CdS w=2 tổng			
hợp ở nhiệt độ 4°C và 75°C80			
Hình 3.32. Phổ huỳnh quang của chấm lượng tử CdSe/CdS w=2 tổng hợp ở			
nhiệt độ 4°C và 75°C80			
Hình 3.33. Phổ huỳnh quang chuẩn hóa của chấm lượng tử CdSe/CdS w=2 tổng			
hợp ở nhiệt độ 4°C và 75°C80			
Hình 3.34. Đường cong phân rã huỳnh quang của chấm lượng tử			
CdSe1h/CdS10h			
Hình 3.35. Đường cong phân rã huỳnh quang của chấm lượng tử			
CdSe5h/CdS10h			
Hình 3.36. Đường cong phân rã huỳnh quang của chấm lượng tử			
CdSe9h/CdS10h			
Hình 3.37. Đường cong phân rã huỳnh quang của chấm lượng tử CdSe1h/CdS5h82			
Hình 3.38. Đường cong phân rã huỳnh quang của chấm lượng tử CdSe1h/CdS5p82			
Hình 2.39. Ảnh dung dịch chấm lượng tử CdS/ZnS theo lượng citrate phản			
ứng dưới ánh sáng đèn tử ngoại, cho phát xạ các màu xanh lục (ảnh trái: w =			
2) và xanh lam (ảnh phải: w = 5)			
Hình 3.40. Ảnh TEM các chấm lượng tử CdS/ZnS w = 5			
Hình 3.41. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các chấm lượng tử CdS/ZnS84			
Hình 3.42. Phổ hấp thụ của các chấm lượng tử CdS/ZnS tổng hợp với tỉ lệ			
w=2			

Hình 3.43. Phổ hấp thụ của các chấm lượng tử CdS/ZnS tổng hợp với tỉ lệ
w=5
Hình 3.44. Phổ huỳnh quang của các chấm lượng tử CdS tổng hợp với tỉ lệ
w=2
Hình 3.45. Phổ huỳnh quang của các chấm lượng tử CdS/ZnS được tổng hợp
với tỉ lệ w=2
Hình 3.46. Phổ huỳnh quang của các chấm lượng tử CdS tổng hợp với tỉ lệ
w=5
Hình 3.47. Phổ huỳnh quangcủa các chấm lượng tử CdS/ZnS tổng hợp với tỉ
lệ w=5
Hình 3.48. Phổ huỳnh quang chuẩn hóa của các chấm lượng tử CdS tổng hợp
với tỷ lệ w = 2 và w = 5
Hình 3.49. Phổ huỳnh quang chuẩn hóa của các chấm lượng tử CdS/ZnS tổng
hợp với tỷ lệ w = 2 và w = 5
Hình 4.1. Sơ đồ quy trình tổng hợp hạt nano silica chứa chấm lượng tử băng
phương pháp Stöber
Hình 4.2. Ảnh chụp dung dịch hạt nano silica chứa chấm lượng tử CdSe/CdS với
Hình 4.2. 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:
Hình 4.2. Ảnh chụp đung 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 4.2. 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 4.2. 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 4.2. 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 4.2. 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 4.2. 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 4.2. 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 4.2. 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 4.2. 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 4.2. 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 4.2. 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 4.9. Ảnh TEM của hạt nano silica chứa chấm lượng tử CdSe/CdS/SiO ₂ : 300
μl NH4OH (ảnh phải) và 400 μl NH4OH (ảnh trái) (Tỷ lệ thể tích lượng chất tham
gia phản ứng là TEOS:H ₂ O:APTES = 15000:713:1,5)101
Hình 4.10. Phổ hấp thụ quang học theo lượng xúc tác của các hạt nano
CdSe/CdS/SiO ₂ 102
Hình 4.11. Phổ huỳnh quang theo lượng xúc tác của các hạt nano CdSe/CdS/SiO ₂ 102
Hình 4.12. Ảnh TEM của các hạt nano CdSe/CdS/SiO2 theo lượng TEOS phản
ứng từ trái sang phải lần lượt là 50 µl, 100 µl) và 150µl (ảnh phải), lượng hoá
chất theo bảng 4.2103
Hình 4.13. Phổ hấp thụ quang học theo lượng TEOS phản ứng của các hạt
nanoCdSe/CdS/SiO ₂ 103
Hình 4.14. Phổ huỳnh quang theo lượng TEOS phản ứng của các hạt nano
CdSe/CdS/SiO ₂ 103
Hình 4.15 Ảnh TEM theo lượng nước phản ứng: 713 μ l (ảnh trái) và 913 μ l (ảnh
phải) (các lượng hóa chất khác theo bảng 4.3)104
Hình 4.16. Phổ hấp thụ của các hạt nanoCdSe/CdS/SiO2 tổng hợp với lượng nước
khác nhau105
Hình 4.17. Phổ huỳnh quang của các hạt nano CdSe/CdS/SiO2 tổng hợp với
lượng nước khác nhau105
Hình 4.18. Sự phụ thuộc của cường độ huỳnh quang theo lượng nước phản ứng
của các hạt nano CdSe/CdS/SiO ₂ 105
Hình 4.19. Phổ hấp thụ quang học theo lượng APTES của các hạt nano
CdSe/CdS/SiO ₂ 106
Hình 4.20. Phổ huỳnh quang theo lượng APTES của các hạt nano
CdSe/CdS/SiO ₂ 106
Hình 4.21. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của cường độ huỳnh quang vào lượng
APTES phản ứng của hạt nano CdSe/CdS/SiO ₂ 107
Hình 4.22. Ảnh TEM các hạt nano CdSe/CdS/SiO ₂ : 1,5µl APTES (ảnh trái) và
3μl APTES (ảnh phải), lượng chất được cho như trong bảng 4.4107
Hình 4.23. Phổ huỳnh quang theo thời gian lưu trữ của mẫu CdSe/CdS/SiO ₂ 108

Hình 4.24. 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/ZnS109
Hình 4.25. Phổ hấp thụ theo lượng xúc tác phản ứng của các hạt nano
CdS/ZnS/SiO ₂ (các đường 2, 3, 4), và phổ hấp thụ của các chấm lượng tử
CdS/ZnS không có silica (đường 1)110
Hình 4.26. 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)111
Hình 4.27. Đường cong phân rã huỳnh quang của các hạt nano CdS/ZnS/SiO ₂ và
các chấm lượng tử CdSe/CdS không bọc silica trong cùng điều kiện112

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 [1-3]. 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 [1-4].

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 [5-9]. 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 [4-9]. 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 [1-8].

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 [10, 11]. 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 ~ 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 [10-13]. 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 cũng như làm tăng hiệu suất phát quang của các chấm lượng tử [14-17]. Các phương cách tổng hợp các chấm lượng tử đang phổ biến trên toàn cầu và đã đạt được nhiều thành tựu được biết đến là phương pháp hóa học sử dụng các tiền chất hữu cơ – kim loại, một quá trình đòi hỏi không chỉ sự tiêu tốn về chi phí mà còn về các điều kiện và trang thiết bị chế tạo khắt khe. Trong những năm trở lại đây, các nghiên cứu về phương pháp điều chế tổng hợp các chấm lượng tử những tiến bộ đáng chú ý [18, 19]. Murray và Bawendi đã phát triển phương pháp tiêm nóng [18] sử dụng việc bơm các tiền chất hữu cơ kim loại (chẳng hạn như Cd(CH₃)₂ và (TMSi)₂S) vào dung môi hữu cơ được đun ở nhiệt độ vài trăm độ C (chẳng hạn như Tri-n-octylphosphine oxit - TOPO). Theo phương pháp này, các tiền chất trải qua quá trình nhiệt phân ở nhiệt độ cao và tạo mầm nhanh chóng, dẫn đến sự hình thành dần dần các hạt nhân tinh thể và sau đó là sự hình thành các chấm lượng tử. Sau đó, có rất nhiều nhóm nghiên cứu đã cải tiến phương pháp tổng hợp truyền thống để chế tạo các chấm lượng tử theo nhiều phương cách khác nhau, ví dụ như sử dụng axit hexyl photphonic phức hợp CdO (HPA) hoặc axit photphonic (TDPA) thay vì Cd(CH₃)₂ trong dung dịch phối tử với TOPO,

Ở Việt Nam, việc nghiên cứu chế tao các chấm lượng tử bắt đầu từ khoảng năm 1997 theo hai phương pháp, phương pháp vật lý và phương pháp hóa học. Tuy nhiên, các phương pháp hóa học được sử dụng rộng rãi bởi nó phù hợp với điều kiện của các phòng thí nghiệm ở nước ta. Cho đến thời điểm này, đã có nhiều nhóm nghiên cứu chế tạo thành công các hạt nano chấm lượng tử và nghiên cứu các tính chất của chúng một cách có hệ thống. Nhóm nghiên cứu của GS Nguyễn Quang Liêm [12, 20] (Viên Khoa hoc Vât liêu, Viên Hàn lâm KH&CN Viêt Nam) đã chế tạo và nghiên cứu tính chất quang của các chấm lượng tử trên cơ sở các chất bán dẫn CdSe, CdTe, CdS, ZnS, ZnSe, InP và CuInS2 với nhiều khả năng ứng dụng của các chấm lượng tử này trong sinh học, trong nông nghiệp cũng như trong lĩnh vực phát sáng. Nhóm nghiên cứu của PGS Phạm Thu Nga (trước ở Viện Khoa học Vật liêu, Viên Hàn lâm KH&CN Viêt Nam, nay ở ĐH Duy Tân) là một trong những nhóm đầu tiên nghiên cứu chế tao các chấm lương tử CdS phân tán trong nền thuỷ tinh Xerogel và CdSe bằng phương pháp phân huỷ tiền chất hữu cơ – kim loại (như TOP-Se và TOP-Cd) trong môi trường của một chất hữu cơ có khối lượng phân tử lớn và nhiệt độ sôi cao (TOPO- HDA) [21-24]. Nhóm nghiên cứu của PGS Nguyễn Xuân Nghĩa (Viện Vật lý, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam) đã nghiên cứu chế tạo các hệ chấm lượng tử và giếng lượng tử tetrapot trên vật liệu CdSe và CdSeS cũng cho các ứng dụng phát sáng. Nhóm nghiên cứu của PGS Nguyễn Xuân Ca (Trường Đại học Khoa học, Đại học Thái Nguyên) cũng có rất nhiều công bố về các chấm lượng tử pha tạp và không pha tạp trên cơ sở vật liệu AIIBVI như CdSe, ZnS, ZnSe, ZnO,.. và các bán dẫn hợp kim, được chế tạo sử dụng các tiền chất TOP, ODE và acid Oleic ở nhiệt độ cao trên 200 oC cho các ứng dụng quang tử, diode phát quang và lĩnh vực y-sinh [25-27]. Các chấm lượng tử còn có thể được chế tạo ở nhiệt độ thấp hơn, ví dụ như các chấm lượng tử ZnS pha tạp Mn2+ đã được nhóm tác giả Nguyễn Thành Phương (Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật TP. Hồ Chí Minh) tổng hợp ở điều kiện nhiệt độ thấp (khoảng 80 oC) bằng phương pháp kết tủa hóa học, sử dụng TGA như một chất bao bề mặt [28]. Các chấm lượng tử này phù hợp cho làm lớp vật liệu phát sáng trong các thiết bị màng mỏng điện phát quang cũng như các diod phát sáng.

Cho đến hiện tại, nhiều phương pháp tổng hợp khác nhau đã được sử dụng để tổng hợp các chẩm lượng tử nói chung và các chẩm lượng tử AIIBVI nói riêng, chẳng hạn như phương pháp tạo bọt nóng, phương pháp lò phản ứng điều khiến 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 trong, đặc biệt là trong quá trình điều chế trên quy mô lớn. Việc tao pha nước cho các chấm lương tử nhân được nhiều sự chú ý hơn, chẳng han như phương pháp thủy nhiệt, phương pháp vi sóng, phương pháp vi phản ứng, v.v. Tuy nhiên, hiên nay cả hai phương pháp tổng hợp chấm lượng tử pha hữu cơ và phương pháp pha nước vẫn còn bị giới han nhiều khó khăn nhất định và vẫn cần được nghiên cứu.

Nhóm nghiên cứu của GS.TS. Nguyễn Quang Liêm, (Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam) là nhóm nghiên cứu đầu tiên ở nước ta chế tạo

5

thành công các chấm lượng tử CdTe và CdSe phân tán trong nước bằng cách chế tạo chúng trong môi trường hữu cơ ở nhiệt độ cao (TOP/DDA – trioctylphosphine/ dodecylamine), sau đó được chuyển sang môi trường nước bằng cách sử dụng mercaptopropionic acid (MPA) hoặc methanesulfonic acid (MSA) [29]. Các chấm lượng tử sau khi được phân tán vào nước đã được ứng dụng trong nghiên cứu đánh dấu huỳnh quang trong sinh học. Tuy nhiên, phương pháp chế tạo trên vẫn đòi hỏi một quy trình cồng kềnh tốn kém với nhiều công đoạn; hơn nữa các hóa chất sử dụng là TOP, TOPO, HAD, DDA, MPA, MSA là các hóa chất rất độc hại.

Nhằm giảm thiểu tính độc hai 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 sach, an toàn và ở nhiệt độ dưới 100 °C. Các nghiên cứu đã thu được nhiều kết quả tốt, đã chế tao thành công các nano tinh thể bán dẫn CdSe và CdSe/CdS phân tán trong nước sử dung citrate làm chất điều khiến kích thước [30-32], với hiệu suất lượng tử và có độ ốn định quang cao, cường độ phát quang không giảm sau nhiều tháng bảo quản. Tuy nhiên, để hệ các chẩm lượng tử CdSe/CdS đáp ứng tốt cho ứng dụng đánh dấu sinh học, cần tiếp tục nghiên cứu thu hẹp độ vạch phố 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 tho huỳnh quang của chúng. Để đưa các chấm lương tử bán dẫn vào các ứng dung thực tiễn, vẫn cần tiếp tục nghiên cứu hoàn thiên quy trình chế tao, tìm thêm các điều kiên chế tao để tao ra các chấm lương tử có chất lương 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 [33-38] 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

6

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 [39, 40]. 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 đề tài luận án được chọn là:

"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"

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.

Bố cục của luận án

Luận án, ngoài phần mở đầu, kết luận và phụ lục, có kết cấu 4 chương, bao gồm các nội dung: Tổng quan lý thuyết và các vấn đề liên quan; các thiết kế thí nghiệm của luận án; các kết quả nghiên cứu về đặc điểm và tính chất quang của các chấm lượng tử ZnS pha tạp các ion đất hiếm Ce và Eu cho các ứng dụng phát xạ ánh sáng trắng; các kết quả nghiên cứu về các chấm lượng tử CdSe/CdS và CdS/ZnS chế tạo trực tiếp trong môi trường nước; và các kết quả nghiên cứu chế tạo hạt nano silica chứa chấm lượng tử định hướng ứng dụng sinh học.

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

Vì kích thước của bán dẫn khối lớn hơn rất nhiều so với hằng số mạng tinh thể nên điều kiện biên trong các bán dẫn khối là ảnh hưởng không đáng kể lên các hạt tải. Do đó, các tính chất vật lý của các hệ và hạt tải được coi là tuần hoàn theo ba chiều của không gian trong bán dẫn khối. Hệ vật liệu như vậy gọi là hệ vật liệu ba chiều thông thường.

Trong các chất bán dẫn, bước sóng de Broglie hoặc bán kính Bohr exciton là các thang độ dài tự nhiên để chúng ta có thể so sánh kích thước vật lý của các vật liệu bán dẫn kích thước nanô. Các vật liệu có kích thước nhỏ hơn hoặc so sánh được với các thang độ dài tự nhiên này sẽ thể hiện các hiệu ứng giam giữ lượng tử. Khi kích thước của hệ vật liệu bị giảm theo một, hai, hoặc ba chiều, và kích thước theo các chiều đó có thể so sánh được với bước sóng De Broglie hoặc bán kính Bohr exciton của các kích thích cơ bản trong tinh thể, thì trong các hệ này, các chuẩn hạt (quasi-particles) như electron, lỗ trống và exciton "chịu sự giam giữ" dọc theo các trục giam giữ. Các trục bị giam giữ này được gọi là các chiều mà kích thước bị giới hạn. Bước sóng de Broglie của electron và lỗ trống trong chất bán dẫn và bán kính Bohr exciton của cặp điện tử - lỗ trống được hiểu tương tự như bước sóng de Broglie và bán kính Bohr của electron trong nguyên tử.

Do sự giam giữ lượng tử, các mức năng lượng của electron và lỗ trống sẽ bị gián đoạn – gọi là bị lượng tử hoá; cùng với đó, mật độ trạng thái theo năng lượng của các hạt tải cũng sẽ trở nên rời rạc [2, 3]. Tất cả các hệ vật liệu có số chiều thông thường thấp hơn ba (bao gồm cả hệ một chiều, hệ hai chiều, hệ không chiều) gọi là các hệ thấp chiều. Đối với chấm lượng tử, còn được gọi là hệ không chiều (0D), về cơ bản, các hạt tải bị giới hạn theo cả ba chiều trong không gian và không thể chuyển động tự do. Trong chấm lượng tử, các hạt tải điện là điện tử, lỗ trống hay các exciton bị giam giữ trong cả ba chiều và hệ này được mô tả như một giếng thế 3 chiều vô hạn: thế năng bằng không tại mọi nơi trong giếng thế và bằng vô cùng tại thành của giếng. Sự giam giữ lượng tử các hạt tải làm gián đoạn 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 tải.

Nhìn chung, các tinh thể nano bán dẫn hay các chấm lượng tử cũng kết tinh ở các cấu trúc giống như các tinh thể bán dẫn khối. Mặc dù vậy, sự giảm kích thước cũng có thể chỉ cho các tinh thể nano kết tinh ở một loại cấu trúc ưu tiên nào đó. Do đó, sự biến đổi cấu trúc như vậy cũng phải quan tâm đến [1-3]. Vật liệu nano bán dẫn nhóm $A^{II}B^{VI}$ thường kết tinh ở hai dạng cấu trúc cơ bản được biết đến là cấu trúc lập phương giả kẽm kiểu Sphaleit và cấu trúc lục giác kiểu Wurtzite [2, 11]. Các cấu trúc lập phương giả kẽm và lục giác thể hiện toạ độ tứ diện (tetrahedral), có nghĩa là mỗi một nguyên tử nhóm II được bao quanh bởi 4 nguyên tử nhóm VI. Vật liệu bán dẫn ở kích thước lớn – dạng khối – thường kết tinh trong cấu trúc lục giác, trong khi đó đối với các tinh thể nano thì cả hai loại cấu trúc này cùng tồn tại. Tỷ lệ của chúng có thể kiểm soát được thông qua việc lựa chọn điều kiện nuôi tinh thể nano. Một thông số quan trọng khác đối với đặc tính tinh thể học của chấm lượng tử $A^{II}B^{VI}$ là hằng số mạng. Bảng 1.1 cung cấp thông tin về hằng số mạng của một số chất bán dẫn khối thường gặp.

Hơn chất	Hệ tinh thể	Hằng số mạng		c/a	Độ rộng vùng
nypenat		a (Å)	c (Å)	C/ a	cấm (eV)
CdS	Lập phương	5,835			
Cus	Lục giác	4,1360	6,713	1,623	2,5
CdSa	Lập phương	5,832			
Cuse	Lục giác	4,300	7,010	1,608	1,7
ZnS	Lập phương	5,4060			
2115	Lục giác	3,811	6,2340	1,633	3,68

Bảng 1.1. Các thông số mạng tinh thể của một số hợp chất thuộc nhóm A^{II}B^{VI} tại nhiệt độ phòng [2]

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 xác định 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.

Trong các chấm lượng tử, các hạt tải điện, bao gồm các electron, lỗ trống và các exciton, đều bị giam giữ theo cả ba chiều không gian. Hệ này có thể được mô tả như một giếng thế 3 chiều vô hạn, nghĩa là thế năng bằng không tại mọi điểm trong giếng thế và có giá trị vô cùng tại các bờ hay ranh giới của giếng.

Mô hình phổ biến để tính toán các mức năng lượng của hạt tải trong các chấm lượng tử là mô hình hình hộp chữ nhật hoặc hình cầu.

Đối với chấm lượng tử có hình hộp chữ nhật, Kumar và Kuno [1, 2] đã đúc kết bài toán về chấm lượng tử có kích thước theo ba chiều không gian là L_x , L_y , L_z như sau: trong phép gần đúng khối lượng hiệu dụng, việc giải các mức năng lượng của hạt tải có khối lượng hiệu dụng là m^{*} chuyển động trong chấm lượng tử tương ứng với việc đi giải bài toán hạt chuyển động trong hố thế lượng tử ba chiều có kích thước lần lượt là L_x , L_y và L_z được xác định bởi ba số lượng tử $l, m, n^{"}$ và được biểu diễn là [1, 2]:

$$E_{n,l,m} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^*} \left(\frac{l^2}{L_x^2} + \frac{m^2}{L_y^2} + \frac{n^2}{L_z^2} \right)$$
(1.1)

trong đó l,m,n là các số nguyên, ħ là hằng số Planck rút gọn.

Đối với mô hình chấm lượng tử hình cầu, chúng ta đi xét bài toán hạt trông hộp thế cầu có bờ thế vô hạn. Phương trình Schrödinger của hạt chuyển động trong hộp thế đối xứng cầu (hình 1.1) là:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi = E\psi$$

Trong đó ψ và E lần lượt là hàm sóng và năng lượng của hạt. Thế năng được cho bởi:

$$V(r) = \begin{cases} 0 \text{ khi } r < a \\ \infty \text{ khi } r \ge a \end{cases}$$



Hình 1.1. *Minh hoạ hộp thế cầu có bờ thế vô hạn* Hạt chuyển động trong hộp thế cầu thì thế năng của nó bằng không, ta có:

$$\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2 \psi = E\psi \tag{1.2}$$

Xét trong hệ toạ độ cầu (r, θ , ϕ) ta có toán tử Laplace được biểu diễn theo công thức:

$$\nabla^{2} = \frac{1}{r^{2}} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^{2} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^{2} \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^{2} \sin^{2} \theta} \frac{\partial^{2}}{\partial \phi^{2}}$$
(1.3)

Từ phương trình (1.2), nhân cả hai vế với đại lượng $2mr^2$ ta có:

$$-\hbar^2 r^2 \nabla^2 \psi = 2mr^2 E\psi$$

Thay biểu thức của toán tử Laplace vào phương trình (1.3) ta có:

$$-\hbar^2 \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left(\mathbf{r}^2 \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{r}} \right) - 2\mathbf{m}\mathbf{r}^2 \mathbf{E}\Psi - \hbar^2 \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \Psi = 0$$

Ta biết toán tử bình phương mômen xung lượng được biểu diễn trong toạ độ cầu là:

$$\hat{L}^{2} = -\hbar^{2} \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - \frac{1}{\sin^{2}\theta} \frac{\partial^{2}}{\partial \phi^{2}} \right]$$

Do đó phương trình (1.2) trở thành:

$$-\hbar^2 \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left(\mathbf{r}^2 \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{r}} \right) - 2\mathbf{m}\mathbf{r}^2 \mathbf{E} \Psi + \hat{\mathbf{L}}^2 \Psi = \mathbf{0}$$

Phương trình trị riêng của toán tử bình phương mômen xung lượng là:

$$\hat{L}^2 \psi = \hbar^2 l(l+1)\psi$$
$$-\hbar^2 \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) - 2mr^2 E\psi + \hbar^2 l(l+1)\psi = 0$$

nên có:

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left(\mathbf{r}^2 \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{r}} \right) + \left(\frac{2\mathbf{m}\mathbf{E}}{\hbar^2} \mathbf{r}^2 - \mathbf{l}(\mathbf{l}+1) \right) \Psi = \mathbf{0}$$

hay:

Đặt $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$, ta có:

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left(\mathbf{r}^2 \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{r}} \right) + \left(\mathbf{k}^2 \mathbf{r}^2 - \mathbf{l} (\mathbf{l} + \mathbf{l}) \right) \Psi = \mathbf{0}$$

Ta viết hàm sóng của hạt thành tích của ba hàm, mỗi hàm phụ thuộc vào từng biến số r, θ , ϕ như sau:

$$\psi = \mathbf{R}(\mathbf{r})\Theta(\theta)\Phi(\phi)$$

Hàm sóng hạt được viết lại theo các chỉ số lượng tử là:

$$\psi_{n, l, m}(r, \theta, \phi) = \frac{u_{n, l}(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \phi)$$

trong đó n là số lượng tử chính, l là số lượng tử quỹ đạo và ma là số lượng tử từ. Hàm $Y_{lm}(\theta, \phi)$ được gọi là hàm cầu và hàm u_{n, l}(r) thoả mãn phương trình:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2 \mathrm{u}}{\mathrm{d}r^2} + \left[\mathrm{V} + \frac{\hbar^2}{2m}\mathrm{l}(\mathrm{l}+\mathrm{l})\right]\mathrm{u} = \mathrm{E}\mathrm{u}$$

Số lượng tử từ m xác định thành phần theo trục z của mômen xung lượng L là $L_z = m\hbar$; trong đó m = 0, ± 1, ± 2, ... ± l.

Với trường hợp hạt chuyển động trong hộp thế cầu bán kính a này (hay các chấm lượng tử hình cầu bán kính a), các mức năng lượng phụ thuộc vào hai số lượng tử l và m:

$$E = \frac{\hbar^2 \chi_{l,m}^2}{2m^* a^2}$$
(1.4)

Trong đó $\chi_{l,m}$ là các nghiệm của hàm cầu Bessel cầu bậc m, m* là khối lượng hiệu dụng của hạt tải.

Phổ hấp thụ có đặc trưng khác nhau phụ thuộc vào mức độ giam giữ các hạt tải trong chấm lượng tử. Cụ thể là, trong chế độ giam giữ yếu (chế độ giam giữ yếu ứng với trường hợp bán kính chấm lượng tử a là nhỏ nhưng vẫn lớn hơn vài lần so với bán kính Bohr exciton a_B) biểu thức năng lượng của exciton có dạng sau:

$$E = E_{g} - \frac{R_{y}^{*}}{n^{2}} + \frac{\hbar^{2} \chi_{ml}^{2}}{2Ma^{2}}$$
(1.5)

Các mức năng lượng của exciton trong chấm lượng tử cũng được đặc trưng bởi các số lượng tử n mô tả các trạng thái của exciton do tương tác Coulomb giữa điện tử và lỗ trống (1S, 2S, 2P, 3S, 3P, 3D, ...) và bởi 2 số lượng tử m và 1 mô tả các trạng thái liên quan đến chuyển động khối tâm khi có mặt của trường ngoài (1s, 1p, 1d, 2s, 2p, 2d..). Mức năng lượng thấp nhất (n=1, m=1, l=0) là:

$$E_{1s1s} = E_g - R_y^* \left[1 - \frac{\mu}{M} \left(\frac{\pi a_B}{a} \right)^2 \right]$$
 (1.6)

Trong đó M là tổng khối lượng và μ là khối lượng rút gọn của điện tử và lỗ trống, R_y^* là năng lượng Rydberg exciton. Như vậy, so với bán dẫn khối thì cộng hưởng exciton đầu tiên bị dịch về phía năng lượng cao một lượng:

$$\Delta E_{1s1s} = \frac{\mu}{M} \left(\frac{\pi a_{\rm B}}{a}\right)^2 R_{\rm y}^* \tag{1.7}$$

là nhỏ so với R^*_y do a >> a_B

Trong chế độ giam giữ mạnh (a \ll a_B) gần đúng có thể coi điện tử và lỗ trống chuyển động độc lập và bỏ qua tương tác Coulomb. Khi đó, phổ năng lượng của điện tử và lỗ trống được xác định theo biểu thức (1.7) và các chuyển dời quang được phép xảy ra giữa các trạng thái của điện tử và lỗ trống có cùng số lượng tử chính và số lượng tử quỹ đạo. Do đó, phổ hấp thụ sẽ bao gồm các dải phổ gián đoạn có vị trí cực đại tại năng lượng:

$$E_{nl} = E_g + \frac{\hbar^2 \chi_{nl}^2}{2\mu a^2}$$
(1.8)

Vì lí do này, phổ quang học của các chấm lượng tử trong chế độ giam giữ mạnh thể hiện sự gián đoạn và bị chi phối mạnh bởi kích thước hạt.

Trong thực tế, không thể coi chuyển động của điện tử và lỗ trống là độc lập hoàn toàn và cần giải bài toán cho 2 hạt, trong đó toán tử năng lượng (Hamintonian) bao gồm các số hạng động năng, thế Coulomb và thế giam giữ lượng tử:

$$\hat{H} = -\sum_{i} \frac{\hbar^{2}}{2m_{e}^{*}} \nabla_{e}^{2} - \sum_{i} \frac{\hbar^{2}}{2m_{h}^{*}} \nabla_{h}^{2} + \frac{e^{2}}{\epsilon |\mathbf{r}_{e} - \mathbf{r}_{h}|} + V(\mathbf{r})$$
(1.9)

Sự có mặt của thế năng V(r) không cho phép nghiên cứu độc lập chuyển động khối tâm và chuyển động của hạt với khối lượng rút gọn. 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 có thể biểu diễn dưới dạng (công thức Kayanuma) [33]:

$$E_{1s1s} = E_{g} + \frac{\hbar^{2}\pi^{2}}{2\mu a^{2}} - 1.786 \frac{e^{2}}{\epsilon a} - 0.248 R_{y}^{*}$$
(1.10)

Trong đó $E_{1_{s1s}}$ 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. Phương trình này liên quan đến các mức năng lượng của exciton, là trạng thái liên kết của một electron và một lỗ trống, trong vật liệu bán dẫn. Số hạng đầu tiên (E_g) biểu diễn năng lượng tối thiểu cần thiết để tạo ra một exciton. Số hạng thứ hai ($\hbar^2 \pi^2/2\mu \alpha^2$) biểu diễn động năng của exciton do bị giới hạn. Các số hạng thứ ba và thứ tư (-1,786($e^2/\epsilon a$) - 0,248R*y) lần lượt biểu diễn năng lượng tương tác Coulomb giữa electron và lỗ trống, và hiệu chỉnh năng lượng Rydberg. Số hạng thứ tư liên quan đến không gian điện tử và lỗ trống và thường nhỏ hơn nhiều so với số hạng thứ hai và thứ ba.

Trong chế độ giam giữ trung gian (giữa các chế độ giam giữ mạnh và chủ yếu, với bán kính a của chấm lượng tử thỏa mãn $a_B < a < 4a_B$) các trạng thái năng lượng và phổ hấp thụ của chấm lượng tử được xác định chủ yếu bởi sự lượng tử hóa chuyển động của điện tử. Tuy nhiên do tương tác Coulomb giữa điện tử và lỗ trống, mỗi mức điện tử bị tách thành hai mức con. Vị trí cực đại hấp thụ đầu tiên của chấm lượng tử được mô tả bởi biểu thức:

$$E_{1s1s} = E_g + 8\left(\frac{a}{a_B}\right)^2 R_y^* exp\left(-\frac{2a}{a_B}\right)$$
(1.11)

Mức năng lượng E_{1s1s} được quy cho độ rộng vùng cấm hiệu dụng của chấm lượng tử. Các công thức trên cho thấy sự giam giữ lượng tử làm cho độ rộng vùng cấm hiệu dụng của các chấm lượng tử được mở rộng so với độ rộng vùng cấm của bán dẫn khối, và các mức năng lượng của hạt tải bị lượng tử hoá. Hình 1.2 minh họa sơ đồ các mức năng lượng và các chuyển dời quang được phép trong chấm lượng tử trong trường hợp khử suy biến. Các chuyển dời quang được phép trong chấm lượng tử bán dẫn khi tính đến tương tác Coulomb giữa điện tử và lỗ trống được trình bày trên hình 1.3.



Hình 1.2. Các chuyển dời quang được phépHình 1.3. Các chuyển dời quang được phépgiữa các trạng thái của điện tử và lỗ trống đượctrong chấm lượng tử bán dẫn theo mô hình cặplượng tử hóa trong trường hợp khử suy biếnđiện tử - lỗ trống [11][11]

Các công thức (1.6), (1.10), (1.11) cho thấy sự giam giữ lượng tử làm cho độ rộng vùng cấm hiệu dụng của chấm lượng tử được mở rộng so với độ rộng vùng cấm của bán dẫn khối; hơn nữa, các chấm lượng tử có kích thước càng bé thì độ rộng vùng cấm hiệu dụng càng được mở rộng. Các công thức này được sử dụng để đánh giá kích thước của các chấm lượng tử theo các chế độ giam giữ khác nhau.

1.1.3. Các đặc tính quang của chấm lượng tử

Các vật liệu bán dẫn thường có vùng cấm nội tại và các electron (điện tử) có thể bị kích thích từ vùng hóa trị lên vùng dẫn bằng cách hấp thụ ánh sáng kích thích tới (hoặc hấp thụ một năng lượng kích thích tới nào đó), để lại một lỗ trống ở vùng hoá trị. Electron và lỗ trống có thể liên kết với nhau tạo thành exciton. Một photon có bước sóng dài hơn sẽ được phát ra khi exciton này tái kết hợp (tức là electron bị kích thích trở về trạng thái cơ bản). Hiện tượng này xảy ra trong chất bán dẫn được gọi là hiện tượng huỳnh quang của chất bán dẫn. Từ các lý thuyết đã tính toán, các chấm lượng tử không có các dải hóa trị và dải dẫn liên tục, các mức năng lượng của nó là rời rạc. Hơn nữa, các chấm lượng tử có kích thước càng nhỏ thì khe năng lượng là khoảng cách giữa các dải hay độ rộng vùng cấm hiệu dụng càng lớn. Vì bước sóng phát xạ huỳnh quang phụ thuộc vào kích thước của chấm lượng tử nên huỳnh quang có thể được kiểm soát dễ dàng bằng cách thay đổi kích thước của chúng trong quá trình tổng hợp hay chế tạo.

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.

Bước sóng phát xạ của các chấm lượng tử hiện nay trải dài từ vùng tia cực tím (UV) đến vùng tia hồng ngoại (IR). Các đặc tính khác của chấm lượng tử bao gồm hiệu suất lượng tử cao, khả năng quang hóa cao và hệ số dập tắt phân tử cao. Phát xạ của chúng cũng tương đối hẹp và đối xứng ở các bước sóng cụ thể.

Hiện nay, các chấm lượng tử thường được chế tạo có kích thước thường không quá 10 nanomet, với các đặc tính điện tử của chúng được xác định bởi kích thước và hình dạng cũng như thành phần hoá học. Bước sóng phát xạ của các chấm lượng tử được điều chỉnh bởi kích thước của chúng đối với từng loại chấm lượng tử. Thông thường, các chấm lượng tử trên cơ sở các chất bán dẫn có độ rộng vùng cấm tương ứng với bước sóng ánh sáng trong vùng nhìn thấy với kích thước nhỏ hơn (ví dụ: bán kính 2 ~ 3nm) phát ra bước sóng ngắn hơn tạo ra các màu như tím, xanh lam hoặc xanh lục; trong khi đó, các chấm lượng tử lớn hơn (ví dụ: bán kính 5 ~ 6 nm) phát ra bước sóng dài hơn tạo ra các màu như vàng, cam hoặc đỏ. Các đặc tính quang học có khả năng điều chỉnh cao dựa trên kích thước của chúng rất hấp dẫn, dẫn đến nhiều ứng dụng nghiên cứu và thương mại bao gồm tạo ảnh sinh học, pin mặt trời, đèn LED, laser diode và bóng bán dẫn.

Các nghiên cứu lý thuyết và thực nghiệm đã chỉ ra rằng thời gian sống phát quang tương ứng với các chuyển dời exciton trong các chấm lượng tử có giá trị từ vài chục đến hàng trăm nano giây, lớn hơn nhiều so với thời gian sống phát quang của exciton trong vật liệu khối, có giá trị thường chỉ trong khoảng từ vài trăm picô giây đến dưới nano giây. Các nghiên cứu về động học của các hạt tải trong chấm lượng tử đã chỉ ra rằng thời gian sống phát quang của chúng cũng lớn hơn so với thời gian sống phát quang của các phần tử chất màu hữu cơ. Nghiên cứu cho thấy, sự cộng hưởng của tính chất hấp thụ và phát xạ có thể xảy ra khi kích thước của vật liệu nhân với hệ số chiết suất có giá trị có thể so sánh được với bước sóng của photon kích thích hoặc phát quang [1-3]. Các quá trình động học trong chấm lượng tử có thể được khảo sát thông qua phép đo huỳnh quang phân giải thời gian.

Thời gian sống phát quang hay thời gian suy giảm phát quang "là một thông số động học có ý nghĩa quan trọng". Đại lượng này được xác định thông qua độ biến thiên mật độ trạng thái kích thích theo thời gian:

$$\frac{\mathrm{dn}(t)}{\mathrm{dt}} = (\Gamma + k_{\mathrm{nr}}) \,\mathrm{n}(t) \qquad (1.12)$$

Trong đó, Γ là tốc độ tái hợp bức xạ và k_{nr} là tốc độ tái hợp không bức xạ. Sự tái hợp bức xạ là ngẫu nhiên, trong đó mỗi trạng thái kích thích cho kết quả ở cùng giá trị xác suất phát xạ trong cùng một khoảng thời gian. Mật độ trạng thái kích thước được biểu diễn theo hàm mũ tuân theo biểu thức:

$$\mathbf{n}(t) = \mathbf{n}(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \qquad (1.13)$$

Với n(0) là mật độ trạng thái ban đầu, $\tau = (\Gamma + k_{nr})^{-1}$ là thời gian sống tổng cộng của hạt tải trên trạng thái bị kích thích.

Mặc dù không thể quan sát được độ tích lũy trên trạng thái kích thích trong thực nghiệm, chúng ta có thể xác định chúng thông qua cường độ phát xạ tương ứng và tỷ lệ với mật độ trạng thái thông qua biểu thức của cường độ phát xạ tại thời điểm t, I(t):

$$I(t) = I(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$
(1.14)

Trong đó I(0) là cường độ phát xạ tại thời điểm ban đầu, biểu diễn thang cường độ logarithm cơ số 10, ta có:

$$\log I(t) = -\frac{1}{\tau} \log(e) t + \log I(0) e \quad (1.15)$$

Thời gian sống phát quang τ được tính tại thời điểm cực đại của cường độ phát xạ giảm đi e lần. Thực tế là, không phải lúc nào thời gian sống cũng có dạng hàm e mũ đơn (single exponential), nó có thể có dạng là sự chồng chập của nhiều hàm e mũ (multi exponential) hoặc không phải đơn hàm e mũ (nonsingle exponential). Do đó, việc làm khớp các giá trị thực nghiệm theo các hàm phù hợp sẽ tính được thời gian sống trung bình trong vật liệu [1].

Hiệu suất lượng tử (Quantum Yield) hay hiệu suất phát quang (Fluorescence Quantum Yield) là một trong các đặc điểm quan trọng của các chất huỳnh quang và cũng được đặc biệt quan tâm đối với các hạt nano phát quang nói chung và các chấm lượng tử nói riêng. Hiệu suất lượng tử được tính bằng tỷ số giữa lượng photon phát ra chia cho lượng photon bị hấp thụ. Hiệu suất lượng tử càng lớn thì chất lượng vật liệu phát quang càng tốt. Hiệu suất lượng tử luôn nhỏ hơn đơn vị. Các chất có hiệu suất lượng tử lớn, chẳng hạn như chất màu hữu cơ rhodamines, có hiệu suất gần bằng đơn vị.

Hiệu suất lượng tử của một chất phát huỳnh quang thường được xác định thông qua hiệu suất lượng tử đã biết của một chất tham khảo. Với cùng bước sóng kích thích và các thông số phép đo của hệ đo được áp dụng cho hai mẫu như nhau, thì QY được tính như sau [42, 43]:

$$QY = QY_{ref.} \frac{I. A_{ref}}{A. I_{ref}} \frac{\eta^2}{\eta_{ref}^2}$$
(1.16)

Ở đây, QY_{ref} là hiệu suất lượng tử của chất đã biết, η và η_{ref} là chiết suất của dung môi chứa chất cần đo hiệu suất lượng tử và chiết suất của dung môi chứa chất đã biết hiệu suất lượng tử. I và I _{ref} là cường độ huỳnh quang tích phân của chất cần đo hiệu suất lượng tử và chất đã biết hiệu suất lượng tử. A và A_{ref} là độ hấp thụ của chất cần đo hiệu suất lượng tử và chất đã biết hiệu suất lượng tử ở cùng một bước sóng kích thích. Trong thực nghiệm người ta thường lựa chọn dung môi giống nhau (để có $\eta = \eta_{ref}$); chọn độ hấp thụ bằng nhau ở cùng một bước sóng kích thích.

=
$$A_{ref}$$
) khi đó ta có $QY = QY_{ref}$. $\frac{I}{I_{ref}}$

Đối với trường hợp các chấm lượng tử, do mật độ trạng thái bề mặt lớn, các quá trình tái hợp không bức xạ thường xảy ra chủ yếu tại các trạng thái của bề mặt, và do đó, nó phụ thuộc mạnh mẽ vào cấu trúc bề mặt của chấm lượng tử.

Đối với những chấm lượng tử chỉ được cấu tạo đơn thuần là một vật liệu bán dẫn (tức là chỉ có lõi), hiệu suất lượng tử thường thấp, không đạt được mức cao như hiệu suất lượng tử của các chất màu. Đối với các chấm lượng tử cấu trúc nano lõi/vỏ, hiệu suất lượng tử có thể đạt đến 70-80% [41, 42] do hạn chế được các trạng thái bề mặt và liên kết treo của chất bán dẫn lõi.

Ở đây, một vấn đề được nhân thấy là, do hiệu suất lượng tử của chấm lượng tử phu thuộc vào tỷ lê các quá trình hồi phục bức xa và không bức xa; do đó, việc xem xét các quá trình hồi phục không bức xa là rất quan trong. Đặc điểm cấu trúc các mức năng lương rời rac đặc trưng của các chấm lượng tử dẫn đến nguyên nhân làm "nới lỏng" các hat mang điện, làm quá trình hồi phục xảy ra trong chấm lượng tử xảy ra một cách không hiệu quả - làm tăng xác suất tái hợp không bức xa do hiện tương truyền nhiệt, đôi khi được gọi là hiệu ứng thắt cổ chai phonon [43]. Do đó, các kênh hồi phục thay thế đã được xem xét và đặc biệt, sự hồi phục thông qua các quá trình giống như Auger đã được đề xuất để tránh hiệu ứng cổ chai phonon này. Trong một quá trình giống như Auger như vậy, năng lượng chuyển tiếp được truyền sang một hạt mang điện khác, hạt này trở nên bị kích thích đến mức liên tục được phép nhưng cũng có thể bi kích thích lên mức năng lương rời rac cao hơn. Trong trường hợp sau, quá trình giống Auger được biểu hiện bằng trang thái vệ tinh được xác đinh rõ ràng. Hiên tương này liên quan đến sư nhấp nháy của các chấm lương tử [11, 44]. Hiên tương nhấp nháy của chấm lương tử là hiên tương trong đó các hat tải được sinh ra do kích thích quang tiếp tục thoát ra khỏi chấm lượng tử trong một khoảng thời gian có thể kéo dài đến vài giây, trước khi quay trở lai và gây ra sư phát quang [44-46] tao nên các trang thái tắt và xảy ra ở cấp độ đơn hạt. Sự nhấp nháy có thể được hạn chế khi các chấm lượng tử được bọc thêm một lớp vỏ trơ khác.

1.1.4. Sự độc hại của các chấm lượng tử

Các chấm lượng tử trên cơ sở các chất bán dẫn như CdSe, CdS, CdTe, ... thường gây hại đối với tế bào và các đối tượng sinh học. Các nghiên cứu trực tiếp đã chỉ ra rằng chúng có độ độc hại cao. Tài liệu [47] chỉ ra: "Các chấm lượng tử thường được bao bọc bằng các phân tử như axit mercaptoacetic, axit mercaptopropionic, 11-axit mercaptoundecanoic, 2-aminoethanethiol,... những thành phần này có thể tạo ra các ion độc hại như Cd⁺² và S⁻². Độc hại của chúng thường liên quan đến quá trình oxy hóa của các hạt nano lõi/vỏ, làm cho các ion Cd²⁺ có thể phân ly ra khỏi chấm lượng tử và rò rỉ vào môi trường sinh lý. Ngoài khả năng gây độc tế bào, đã được phát hiện rằng chấm lượng tử có thể xâm nhập vào các tế bào và gây tổn thương hoặc tích tụ vào các mô khác nhau, tạo ra nguy cơ tác dụng phụ". Các phương pháp để giảm độ độc hại của chấm lượng tử được bết đến là bọc các chấm lượng tử trong các phần tử như protein bovine serum albumin
(BSA) hoặc polyethylene glycol (PEG), hoặc bọc chúng trong một lớp vỏ trơ như lớp vỏ silica. Đôi khi, chúng được chế tạo "trực tiếp trong môi trường nước với các phân tử trên bề mặt là các nhóm chức ưa nước" và sẽ hạn chế độ độc hại.

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

Vật liệu phát quang pha tạp nguyên tố đất hiếm đã được quan tâm nghiên cứu từ vài chục năm qua, với mục tiêu cho các ứng dụng công nghệ chiếu sáng [54-56]. Các ion đất hiếm được pha tạp trong vật liệu chiếu sáng bao gồm Eu³⁺, Er³⁺, Ce³⁺, Tb³⁺... Các nghiên cứu [48-50] chỉ ra: "Ngoài đơn pha tạp, các ion đất hiếm còn được nghiên cứu đồng pha tạp để tạo nên cơ chế truyền năng lượng làm tăng hiệu suất phát quang định hướng cho nhiều ứng dụng khác nhau, gồm cả việc dùng để chế tạo các cảm biến và công nghệ laser. Các vật liệu phát quang, dựa trên nhiều loại chất nền khác nhau mang các tâm phát quang là các ion đất hiếm đã và đang đem lại nhiều ứng dụng thực tế trong các lĩnh vực thuộc kỹ thuật chiếu sáng và kỹ thuật hiển thị chất lượng cao, tiết kiệm năng lượng".

Hiện nay, đã có rất nhiều công trình nghiên cứu về các chấm lượng tử pha tạp các ion kim loại chuyển tiếp hoặc các ion đất hiếm. Các tạp chất được đưa thêm vào này không những cung cấp thêm cho các chấm lượng tử hạt tải mà còn có thể cung cấp tâm tạp chất có khả năng tương tác với cặp electron - lỗ trống của chấm lượng tử. Khi đó sẽ xảy ra một cơ chế truyền năng lượng từ chấm lượng tử cho các tâm tạp chất. Như vậy, các tâm tạp chất này không làm ảnh hưởng tới phổ hấp thụ nhưng do có cơ chế truyền năng lượng nên làm biến đổi mạnh 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, thời gian phát xạ bị ngắn đi do hiệu ứng giam giữ lượng tử [51]. Chính vì lẽ đó, các chấm lượng tử pha tạp các tâm phát xạ là các ion đất hiếm đang thu hút rất nhiều sự quan tâm nghiên cứu, hứa hẹn nhiều tiềm năng ứng dụng cho các lĩnh vực chiếu sáng.

Các nguyên tố đất hiếm được quan tâm là các nguyên tố họ lanthanoid (Ln) gồm 14 nguyên tố 4f có số thứ tự từ 58 đến 71 trong bảng tuần hoàn, thuộc nhóm IIIB và chu kỳ 6; trong đó hai nguyên tố Ce và Eu được quan tâm nghiên cứu cho các thiết bị chiếu sáng. Tính chất quang của chúng phụ thuộc vào cấu hình electron đặc trưng, với khả năng hấp thụ và phát xạ ánh sáng trong dải sóng hẹp, thời gian sống ở trạng thái giả bền lớn, hiệu suất lượng tử cao. Các nguyên tố này có vai trò rất lớn trong các ứng dụng về linh kiện điện tử và thông tin quang.

Cấu hình electroncủa các ion đất hiếm có hoá trị 3 được biểu diễn ngắn gọn theo cấu hình electroncủa nguyên tử Xenon (Xe) là $[Xe]4f^{N-1}5d^{1}6s^{2}$. Trong dãy này, nguyên tố La^{3+} là nguyên tố đầu tiên có lớp vỏ 4f trống hoàn toàn (4f⁰), Ce³⁺ là nguyên tố tiếp theo có một electron (4f¹). Số electron phân lớp 4f sẽ tăng dần cho đến nguyên tố Yb³⁺, nguyên tố này có 13 electron (4f¹³); tiếp đó là Lu³⁺ có 14 electron (4f¹⁴). Lớp 4f của các nguyên tố như vậy là chưa được lấp đầy, lớp này được bảo vệ bởi các electron lớp vỏ 5p⁶ và 6s² ở bên ngoài – lớp vỏ đã được lấp đầy. Các tính chất quang học của các ion đất hiếm có nguồn gốc liên quan đến những chuyển dời giữa các mức năng lượng của electron ở lớp 4f đã được bảo vệ; và do đó các chuyển dời như vây sẽ ít bị ảnh hưởng bởi trường tinh thể [15, 16, 52-58].

Các mức năng lượng điện tử 4f của các ion lanthanoid là đặc trưng cho mỗi ion. Các mức này trong các ion lanthanit hoá trị 3 đã được nghiên cứu và được biểu diễn bằng sơ đồ Dieke [58-61]. Do các điện tử lớp 4f tương tác yếu với các điện tử của các ion khác, toán tử năng lượng hay Hamiltonian cho một ion đất hiếm riêng biệt được viết dưới dạng:

$$H = H_{\text{free ion}} + V_{\text{ion-static lattic}} + V_{\text{ion-dynamic lattic}} + V_{\text{EM}} + V_{\text{ion-ion}}$$
(1.17)

trong đó H_{free ion} là Hamiltonian của ion tự do, V_{ion-static lattic} và V_{ion-dynamic lattic} là tương tác tĩnh và động của ion với mạng nền, V_{EM} thể hiện tương tác của ion với trường điện từ, V_{ion-ion} biểu diễn tương tác giữa các ion đất hiếm đang xét với các ion đất hiếm khác. Việc giải phương trình Schrödinger với Hamiltonian bao gồm các thành phần trên sẽ cho hàm sóng và năng lượng của ion đất hiếm trơng một mạng nền nào đó. Số hạng H_{free ion} ở đây được xét trong gần đúng trường xuyên tâm, trong đó mỗi điện tử được coi là chuyển động độc lập trong một thế đối xứng cầu được hình thành bởi hạt nhân và bởi tất cả các điện tử khác. Các nghiệm hàm sóng sẽ được biểu diễn dưới dạng tích của hàm bán kính và hàm góc hay hàm cầu điều hoà, tương tự như đối với nguyên tử Hydro. Thực tế cho thấy, trừ trường hợp đối với Ce³⁺ và Yb³⁺ chỉ có 1 điện tử (hoặc lỗ trống), nghiệm của bài toán trường xuyên tâm là tích của các hàm ứng với trạng thái một điện tử, được phản đối xứng hoá đối với phép hoán vị một cặp điện tử bất kỳ, như là đòi hỏi của nguyên lý loại trừ Pauli [58].

Tương tự kiểu nguyên tử Hydro, trong các ion đất hiếm, mô men xung lượng quĩ đạo toàn phần L và spin toàn phần S là tổng mô men xung lượng quĩ đạo và spin của tất cả các điện tử 4f của ion đất hiếm. Các thông số về cấu hình điện tử của các ion đất hiếm được cho trên bảng 1.2. Mô men xung lượng quĩ đạo toàn phần được biểu diễn bằng các chữ cái S, P, D, F, G, H, I, ... tương ứng với L = 0, 1, 2, 3, 4, Liên kết SL (liên kết Russell - Sauder) thường hay được sử dụng nhất cho các nguyên tố Lanthanoid. Trong mô hình này L và S đóng góp vào mô men xung lượng toàn phần J, và các trạng thái được ký hiệu ${}^{2S+1}L_J$. Các số lượng tử L, S, J xác định cấu hình điện tử.

Ånh hưởng tĩnh của mạng nền lên các ion đất hiếm pha tạp thường được xét đến bằng cách thay mạng nền bằng một trường tinh thể hiệu dụng tại vị trí của ion. Do liên kết của các ion đất hiếm với mạng nền, sự góp chung các điện tử giữa các ion đất hiếm và các nguyên tử lân cận của mạng nền làm chắn một phần các điện tử 4f và làm giảm điện tích hiệu dụng của hạt nhân. Do các tương tác, năng lượng của các ion đất hiếm bị tách thành các vạch với nguyên tử tự do như được biểu diễn trên hình 1.4. Tuy nhiên, tương tác tĩnh điện làm mất suy biến theo góc, năng lượng của các trạng thái đó phụ thuộc vào L và S, nhưng không phụ thuộc J. Mạng nền có ảnh hưởng rất nhỏ đến cấu trúc điện tử và chỉ làm thay đổi rất ít các mức năng lượng đó.

Số TT trong bảng HHTH	Ion	Cấu hình điện tử của RE ³⁺	S	L	Σ(L+S)	Trạng thái cơ bản	Bán kính nguyên tử (Å)
57	La ³⁺	$4f^{0}5s^{2}5p^{6}$	0	0	0	${}^{1}S_{0}$	1,061
58	Ce ³⁺	$4f^{1}5s^{2}5p^{6}$	1/2	3	5/2	${}^{2}F_{5/2}$	1,034
59	Pr ³⁺	$4f^{2}5s^{2}5p^{6}$	1	5	4	$^{3}\text{H}_{4}$	1,013
60	Nd ³⁺	$4f^{3}5s^{2}5p^{6}$	3/2	6	9/2	⁴ I9/2	0,995
61	Pm ³⁺	$4f^{4}5s^{2}5p^{6}$	2	6	4	⁵ I ₄	0,979
62	Sm ³⁺	$4f^{5}5s^{2}5p^{6}$	5/2	5	5/2	⁶ H _{5/2}	0,964
63	Eu ³⁺	$4f^{6}5s^{2}5p^{6}$	3	3	0	$^{7}F_{0}$	0,950
64	Gd ³⁺	$4f^{7}5s^{2}5p^{6}$	7/2	0	7/2	${}^{8}S_{7/2}$	0,938
65	Tb ³⁺	$4f^{8}5s^{2}5p^{6}$	3	3	6	$^{7}F_{6}$	0,923
66	Dy ³⁺	$4f^{9}5s^{2}5p^{6}$	5/2	5	15/2	⁶ H _{15/2}	0,908
67	Ho ³⁺	$4f^{10}5s^25p^6$	2	6	8	⁵ I ₈	0,894
68	Er ³⁺	$4f^{11}5s^25p^6$	3/2	6	15/2	${}^{4}I_{15/2}$	0,881
69	Tm ³⁺	$4f^{12}5s^25p^6$	1	5	6	$^{3}H_{6}$	0,869
70	Yb ³⁺	$4f^{13}5s^25p^6$	1/2	3	7/2	$^{2}F_{7/2}$	0,858
71	Lu ³⁺	$4f^{14}5s^25p^6$	0	0	0	${}^{1}S_{0}$	0,848

Bảng 1.2. Cấu hình điện tử của các ion nguyên tố đất hiểm [52]



Hình 1.4. Sơ đồ các mức năng lượng của ion đất hiếm bị tách do tương tác điện tử - điện tử và điện tử - mạng [58]

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 hiểm 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 xa của các ion đất hiểm bằng các tham số cường đô 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 mang nền rắn, do có sự pha trôn các trang thái điện tử được tạo ra bởi sự tác đông của trường tinh thể. Các tham số cường đô Ω sẽ giải thích cho bản chất không đối xứng của trường tinh thể và cho phép tính toán xác suất chuyển đổi, cường đô dao đông và thời gian sống bức xa của các trang thái kích thích, những yếu tố rất quan trong đối với sư phát triển của nhiều thiết bị quang tử khác nhau như laser và bô khuếch đai quang học [62]. Do đó, lý thuyết Judd-Ofelt là công cu 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.

Các lớp phủ khác nhau của lớp vỏ 4f của ion đất hiếm hoá trị ba do electron tạo ra dẫn đến sự hình thành nhiều trạng thái năng lượng của ion này như đã trình bày trong mục 1.2.1. Do các đóng góp của mô men xung lượng quỹ đạo L và mô men xung lượng riêng spin S vào mô men xung lượng toàn phần J, các trạng thái năng lượng của các ion đất hiếm được ký hiệu là ²⁸⁺¹L_J. Các số lượng tử L, S, J xác định cấu hình điện tử của các ion đất hiếm. Lý thuyết Judd-Ofelt chỉ ra rằng, cường độ của bất kỳ chuyển dời nào của một ion đất hiếm trong một mạng nền tinh thể phụ thuộc vào sáu tham số bao gồm U⁽²⁾, U⁽⁴⁾, U⁽⁶⁾, và $\Omega_{(2)}$, $\Omega_{(4)}$, $\Omega_{(6)}$; trong đó các tham số U^(λ) không phụ thuộc vào mạng tinh thể chủ và được tính toán và lập bảng cho tất cả các ion đất hiếm với tất cả các chuyển dời của cấc ion này trong nền tinh thể; các tham số $\Omega_{(\lambda)}$ là như nhau cho tất cả các chuyển dời của một ion cụ thể trong một mạng nền tinh thể. Các tham số quan trọng nhất của các chuyển dời bức xạ có thể được biểu diễn bằng cách sử dụng sự kết hợp tuyến tính của các tham số này và gọi là "cường độ đường" ("line strength") [62]. Trong luận án này, thuật ngữ "cường độ" sẽ được sử dụng để chỉ cường độ đường tương ứng với từng chuyển dời của ion đất hiếm trong nền rắn. Việc định nghĩa cường độ đường có thể khác nhau do e². Cường độ S_{ED}(J;J') tương ứng với chuyển dời giữa các mức năng lượng J và J' do tương tác lưỡng cực điện tử được xác định qua biểu thức:

$$S_{ED}(J;J') = \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} U^{(\lambda)} = \Omega_2 U^{(2)} + \Omega_4 U^{(4)} + \Omega_6 U^{(6)}$$
(1.17)

Xác suất phát xạ tự phát được cho bởi biểu thức:

$$A = 1/T_{rad}$$
(1.18)

Trong đó T_{rad} là thời gian sống phát xạ của ion từ trạng thái trên J' xuống trạng thái dưới J. Xác xuất A được tính theo lý thuyết Judd–Ofelt như sau:

$$A(J';J) = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(2J'+1)\overline{\lambda}^3} \left[n \left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2 S_{ED} \right]$$
(1.19)

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] 4f⁶5s²5p⁶, trong đó lớp 4f có 6 điện tử (6 electron). Cấu hình này sẽ cho hình thành ra các các cấu hình electron khác nhau tương ứng với các mức năng lượng khác nhau có nguồn gốc do các tương tác spin-spin và spin-quỹ đạo. Các chuyển dời phát xạ hầu hết bị cấm bởi quy tắc lựa chọn đối với các ion Eu³⁺ tự do như lại xảy ra khi ion Eu³⁺ được đưa vào nằm trong mạng nền rắn, nguyên nhân là do có sự nhiễu loạn của các hàm sóng 4f của ion Eu³⁺

dẫn đến các dịch chuyển phát xạ yếu hơn. Hơn nữa, mạng nền gây nên sự tách vạch Stark của các mức năng lượng. Kết quả dẫn đến sự mở rộng của các dịch chuyển quang [57, 58].

Trong một mạng nền rắn, khi ion Eu^{3+} được kích thích và nhảy lên mức năng lượng cao hơn, nó sẽ nhanh chóng hồi phục về mức năng lượng thấp hơn và phát xạ các bức xạ có bước sóng nằm trong vùng khả kiến. Các bức xạ này tương ứng với các dịch chuyển từ mức bị kích thích ⁵D₀ tới 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 ⁷F_j. Ion Eu^{3+} có phát xạ rất mạnh trong vùng ánh sáng nhìn thấy. Sau khi được kích thích với năng lượng tối thiểu 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 [58]. Bước sóng phát xạ này là bước sóng phát xạ điển hình của ion Eu^{3+} trong một mạng nền tinh thể rấn. Sơ đồ các mức năng lượng và các dịch chuyển quang trong ion Eu^{3+} được chỉ ra trên Hình 1.5.



Hình 1.5. Giản đồ mức năng lượng của các dịch chuyển quang của ion $Eu^{3+}[58]$.

Có một điều chú ý là, trong quang phổ phát xạ của ion Eu3+, chuyển dời 5D0→7F2, tương ứng với phát xạ đỏ này, còn được gọi là "chuyển dời siêu nhạy" [63] và cường độ của nó bị ảnh hưởng mạnh bởi môi trường định xứ xung quanh;

trong khi đó, chuyển dời 5D0 \rightarrow 7F1 là chuyển dời lưỡng cực được phép, và cường độ của nó ít bị phụ thuộc vào môi trường và các phối tử. Do đó, tỷ lệ cường độ giữa hai chuyển dời này, R = I(5D0 \rightarrow 7F2)/I(5D0 \rightarrow 7F1) thường được sử dụng để ước tính hiệu suất huỳnh quang của dải phát xạ đỏ trong một số vật liệu cũng như tính bất đối xứng của phối tử. Giá trị R là khác nhau đối với các mạng nền khác nhau. Luận án sẽ khảo sát đối với ion Eu3+ được pha tạp trong mạng nền là các chấm lượng tử ZnS.

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 vây, 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 [59].

Hiện nay, Ce không những được pha tạp cho các vật liệu quang thông thường mà còn được pha tạp vào các hạt nano bán dẫn với nhiều tiềm năng ứng dụng trong các lĩnh vực như máy soi nhanh, diode phát ánh sáng trắng. Ví dụ, các hạt nano CdSe/CdS pha tạp ion Ce³⁺ đã được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt như trong báo cáo tài liệu [59]. Ảnh hưởng của sự pha tạp Ce³⁺ đến đặc trưng cấu trúc và các tính chất quang của các hạt nano cấu trúc lõi/vỏ CdSe/CdS đã được nghiên cứu chi tiết. Sự phụ thuộc tuyến tính của hằng số mạng tinh thể vào nồng độ ion Ce³⁺ đã chứng tỏ sự pha tạp thành công các ion Ce³⁺ trong các hạt nano CdSe/CdS. Bằng việc sử dụng phổ XPS, các tác giả đã chứng minh được trạng thái hóa trị 3 của các ion Ce trong nền bán dẫn. Trong nghiên cứu [59] sự dịch chuyển đỏ trong vùng bước sóng 538–569 nm đã được quan sát thấy trong phổ quang phát quang của ion Ce³⁺ trong các hạt nano CdSe/CdS. Kết quả thú vị này cho thấy khả năng điều khiển phổ phát xạ của các hạt nano CdSe/CdS khi thay đổi nồng độ Ce. Nghiên cứu này chỉ ra một đặc tính quan trọng và một cách tiếp cận mới để điều chỉnh khả năng phát xạ của các hạt nano bán dẫn khi pha tạp ion đất hiếm Ce.

Các nghiên cứu chỉ ra, nồng độ tối ưu của các vật liệu nano pha tạp Ce, tùy thuộc vào ứng dụng, thường nằm trong khoảng từ 0,5% đến 5% pha tạp Ce [66-68]. Các nghiên cứu về các hạt nano ZnO pha tạp Ce để phân hủy quang xúc tác các thuốc nhuộm, như Xanh Methylene (MB) và Rhodamine B (RhB), cho thấy nồng độ khoảng 3-5% Ce có thể dẫn đến hoạt động quang xúc tác được tăng cường. Thậm chí, một số nghiên cứu chỉ ra rằng, pha tạp 0,5% Ce trong các thanh nano ZnO cũng có thể đạt được hiệu suất tối đa đối với hiệu ứng quang xúc tác. Tuy nhiên, pha tạp Ce quá mức (ví dụ: trên 8%) có thể gây bất lợi cho hoạt động quang xúc tác. Các cấu trúc nano ZnO pha tạp Ce cũng đã được nghiên cứu cho các ứng dụng cảm biến khí NO₂, với 0,5% pha tạp Ce cho thấy độ chọn lọc và độ tin cậy đặc biệt. Đối với các ứng dụng khác, nồng độ tối ưu có thể thay đổi tùy thuộc vào ứng dụng cụ thể và vật liệu được pha tạp. Trong các trường hợp ứng dụng đối với vật liệu huỳnh quang, pha tạp 1% Ce được coi là tối ưu. Các nhà nghiên cứu cũng đã nghiên cứu pha tạp Ce trong các vật liệu khác như SnO2 và NiO, với nồng độ tối ưu dao động từ 0,5% đến 5%.

Trong điều kiện thực hiện nội dung nghiên cứu của luận án, nghiên cứu sinh chọn pha tạp Ce vào các chấm lượng tử ZnS với nồng độ pha tạp là 1% cho mục tiêu sử dụng khả năng linh hoạt của các ion Ce³⁺ làm các tâm kích thích quang cho các ion Eu đồng pha tạp trong các chấm lượng tử; đồng thời kết hợp phát xạ của cả Ce và Eu trong các chấm lượng tử ZnS sẽ có khả năng tạo ra vật liệu chấm lượng tử phát xạ ánh sáng trắng. Do có thể điều khiển được bước sóng phát xạ của hệ vật liệu nano ZnS trong vùng nhìn thấy bằng cách pha tạp, vật liệu nano ZnS pha tạp các ion Eu và Ce là vật liệu tiềm năng cho ứng dụng trong các thiết bị chiếu sáng. 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

Đối với việc tổng hợp các chấm lượng tử, việc kiếm soát kích thước của các chấm lượng tử là vô cùng quan trọng vì phải tạo ra các chấm lượng tử có phân bố kích thước hẹp cho các ứng dụng quang học; do đó luôn phải chú trọng đến các tiền chất, chất hoạt động bề mặt, điều kiện về nhiệt độ và môi trường cũng như thời gian phản ứng, ... Các phương pháp tổng hợp chấm lượng tử được biết đến hiện nay bao gồm phương pháp sol-gel; phương pháp chế tạo chấm lượng tử trong zeolite, màng

thuỷ tinh, composite, ..; tổng hợp các chấm lượng tử trong dung dịch hữu cơ và polyme; và tổng hợp chấm lượng tử trực tiếp trong môi trường nước. Trong các phương pháp này, phương pháp phân hủy các hợp chất hữu cơ-kim loại được biết đến và sử dụng phổ biến nhất nhất vì nó cho phép có khả năng tổng hợp các chấm lượng tử bán dẫn nhóm A^{II}B^{VI} có kích thước và hình dạng đồng đều và có hiệu suất lượng tử cao [69, 70]. Mặc dù vậy, độ độc hại của phương pháp tổng hợp này vẫn cần được xem xét.

Để giảm thiểu độc hại và hướng đến các ứng dụng y – sinh, các chấm lượng tử được nghiên cứu chế tạo trực tiếp trong môi trường nước đang là một vấn đề nghiên cứu được quan tâm. Phương pháp này không chỉ tạo ra các chấm lượng tử "tan" được trong nước mà chúng còn có khả năng gắn kết với các đối tượng sinh học như DNA, protein, kháng thể, hay tế bào, do các chấm lượng tử có các phần tử ligand ưa nước bao quanh [1, 3].



Hình 1.6. Minh họa cấu trúc của một chấm lượng tử có thể phân tán trong môi trường sinh học

Hình 1.6 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 ưa nước. Kích thước của các chấm lượng tử này thường nhỏ hơn 10 nm.

Hiện nay, các chấm lượng tử được nghiên cứu cho nhiều ứng dụng đa dạng, như là cảm biến sinh học, các chất đánh dấu huỳnh quang cho các tế bào, chất theo dõi các tế bào, và nhiều ứng dụng khác trong các thí nghiệm miễn dịch *in vivo* và *in vitro*, cũng như có thể ứng dụng trong việc truyền dẫn thuốc cho điều trị bệnh.

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

1.4.1. Đặc điểm chung các hạt nano silica phát xạ huỳnh quang

Các hạt nano silica phát xạ huỳnh quang là các hạt nano silica mà bên trong chúng chứa các tâm phát xạ là các chất phát huỳnh quang, có thể là các chất màu hữu cơ, các chấm lượng tử hoặc các ion đất hiếm.

Các hạt nano silica có khả năng phát quang được chế tạo lần đầu tiên với các tâm phát huỳnh quang là các phân tử chất màu hữu cơ [39, 40]. Các hạt nano silica cũng tương tự như các hạt vi cầu latex (là vật liệu polystyrene) chứa các tâm phát xạ là các phần tử chất màu hữu cơ được ứng dụng rộng rãi trong lĩnh vực đánh dấu sinh học.

Các tâm phát quang là các phần tử chất màu được phân tán trong một hạt cầu silica sẽ làm tăng độ chói và cường độ phát quang. Sự hiện diện của nhiều tâm phát quang trong mỗi hạt nano silica làm cho chúng phát sáng với cường độ sáng lớn hơn nhiều so với các phân tử chất màu tự do trong dung môi, và độ sáng của mỗi hạt nano silica có thể thay đổi bằng cách kiểm soát số lượng phân tử chất màu phát quang trong mỗi hạt nano silica, với mật độ phân tử chất màu tối đa được chuẩn bị sao cho không xảy ra quá trình dập tắt huỳnh quang. Các hạt nano silica chứa các phân tử chất màu cũng có độ bền quang cao hơn so với các phân tử màu tự do do có lớp nền silica bảo vệ. Những ưu điểm này tạo ra tiềm năng ứng dụng rộng rãi trong lĩnh vực đánh dấu sinh học.

Các nghiên cứu thực nghiệm đã chỉ ra rằng các đặc trưng phổ quang học bao gồm phổ hấp thụ và phát xạ huỳnh quang của các hạt nano silica chứa tâm màu không thay đổi đáng kể so với các phần tử màu hữu cơ tương ứng tự do trong dung môi. Mặc dù vậy, đỉnh các phổ của chúng có thể bị lệch do tương tác với mạng nền chứa nó. Độ bền quang của các hạt nano silica chứa các tâm phát quang cũng cao hơn nhiều so với các phần tử màu tự do [72-75]. Bên cạnh độ bền quang tăng, thời gian sống phát quang của các hạt nano silica chứa các phần tử màu cũng tăng so với chất màu tự do do các phân tử chất màu được giữ ổn định trong các lỗ xốp của mạng nền của các hạt nano nên hạn chế sự tương tác giữa các phân tử màu làm cho sự dập tắt huỳnh quang do va chạm cũng giảm đi so với khi chúng tự do trong dung môi.

1.4.2. Các phương pháp tổng hợp hạt nano silica

Tất cả các phương pháp chế tạo hạt nano silica trong dung dịch đều dựa trên việc sử dụng một tiền chất chứa gốc silic (Si), ví dụ như tiền chất tetraethylorthosilicate (TEOS) là một trong những tiền chất phổ biến nhất cho việc tổng hợp nên vật liệu silica. Quá trình tạo ra các hạt silica hoặc mạng nền Si-O-Si thường bao gồm hai quá trình phản ứng chính, đó là quá trình phản ứng thủy phân và quá trình phản ứng ngưng tụ. Đầu tiên, tiền chất silic sẽ trải qua phản ứng thủy phân trong một môi trường được xúc tác bởi axit hoặc bazơ. Sau đó, nhóm alkoxide của một phân tử TEOS sẽ phản ứng với nhóm hydroxyl (OH) của phân tử TEOS khác (phản ứng ngưng tụ), tạo ra các liên kết Si-O-Si [76, 77].

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

Nghiên cứu về việc chế tạo các hạt nano silica chứa các chấm lượng tử đã thu hút sự quan tâm trong hơn hai thập kỷ qua, với mục tiêu giảm độc hại và tăng tính tương thích sinh học của chúng trong ứng dụng y sinh. Các nhóm nghiên cứu trên khắp thế giới đã tiến hành nghiên cứu và phát triển phương pháp bọc vỏ silica cho các chấm lượng tử. Các nghiên cứu tiêu biểu bao gồm nhóm của Y. Kobayashi (2010) và Y. Yang cùng với M. Gao (2005), họ đã thực hiện bọc vỏ silica cho các chấm lượng tử CdTe, giảm cường độ huỳnh quang của chúng khoảng 30% so với trạng thái chưa bọc. Gần đây, nhóm của Ning Liu và Ping Yang (2013) đã thành công trong việc bọc vỏ silica cho các chấm lượng tử CdTe phân tán trong nước, tăng hiệu suất huỳnh quang lên nhiều lần. Việc bọc vỏ silica cũng đã được thực hiện trên nhiều cấu trúc hạt nano bán dẫn khác nhau như thanh nano CdSe/CdS (F. Pietra et al, 2013) và giếng cầu nano CdS/CdSe/CdS (N. Wang et al, 2017).

Phương pháp Stöber cũng đã được đề xuất để tổng hợp nên các hạt nano silica chứa chấm lượng tử, với hiệu suất huỳnh quang đáng kể, phù hợp cho các ứng dụng đánh dấu sinh học [72-75]. Hình 1.7 minh họa một số mô hình chế tạo hạt nano silica chứa chấm lượng tử: các chấm lượng tử phân tán trong một lớp vỏ silica (hình a), hoặc phân tán rải rác trong hạt nano silica (hình b), hoặc đơn giản là các chấm lượng tử đơn bọc thêm một lớp vỏ mỏng silica (hình c).



Hình 1.7. Minh họa một số mô hình hạt nano silica được chế tạo chứa các chấm lượng tử

Việc chế tạo các hạt nano silica chứa chấm lượng tử bằng cách tạo một lớp vỏ SiO₂ bao quanh các chấm lượng tử đã được chứng minh là có lợi ích trong các ứng dụng y sinh như dán nhãn và hiện ảnh. Mặc dù vậy, trong các ứng dụng sinh học, các chấm lượng tử thường là các loại như CdTe/ZnS, CdSe/ZnS, CdSe/CdS,... được ổn định trong nước bằng các chất như MPA (3-mercaptopropionic acid) hoặc MSA (mercaptosuccinic acid), citrate.. và thường có điện tích âm trên bề mặt. Nghiên cứu đã chỉ ra rằng, mạng silica hình thành qua các quá trình thủy phân và ngưng tụ cũng mang điện tích âm [78], do đó, việc đưa các chấm lượng tử vào trong nền silica gặp khó khăn vì chúng có thể bị đẩy ra ngoài do tính điện cùng dấu với mạng nền silica.

Hơn nữa, vì các chấm lượng tử thường có tính không ổn định, có thể dễ bị kết đám do mất cân bằng điện tích bề mặt, khi chúng được phân tán trong các môi trường khác nhau với các giá trị pH khác nhau, các tính chất quang của chúng có thể bị ảnh hưởng. Hiệu quả của các phương pháp chế tạo và hiệu quả của phương pháp bọc cũng phụ thuộc vào loại chấm lượng tử cũng như khả năng chúng bị ảnh hưởng bởi các dung môi mà chúng được tiếp xúc.

1.4.4. Một số phương pháp chế tạo hạt nano silica chứa chấm lượng tử a. Phương pháp Micelle đảo

Dựa vào cấu trúc của hệ micelle, người ta áp dụng phương pháp micelle đảo để sản xuất hạt nano silica chứa các chấm lượng tử. Các hệ micelle đảo được tạo chứa các tiền chất của silic và các chấm lượng tử. Sau đó, các quá trình thủy phân và ngưng tụ được kích thích trong các micelle để hình thành mạng nền SiO₂ [72-

75]. Trong phương pháp này, các chấm lượng tử được kẹp giữ trong các lỗ xốp của mạng nền. Sau khi rửa sạch các chất hoạt tính bề mặt phủ xung quanh các hạt nano, chúng ta thu được dung dịch chứa các nano silica chứa chấm lượng tử. Kích thước của các hạt nano được điều chỉnh bởi các yếu tố như tính chất của chất hoạt động bề mặt, loại và lượng tiền chất tham gia phản ứng, tỷ lệ dung môi/nước, và xúc tác. Phương pháp micelle đảo cho phép bọc được nhiều loại chấm lượng tử khác nhau và công nghệ này có thể điều chỉnh được kích thước và tính đồng đều của các hạt nano silica được tạo ra. Dựa trên kích thước nhỏ và phân bố đồng đều của các hệ vi nhũ đó, phương pháp này tạo ra các hạt silica có kích thước đồng đều. Hình 1.6 trình bày quy trình tổng hợp hạt nano silica chứa chấm lượng tử trong TOPO sử dụng phương pháp micelle đảo.



Hình 1.8. Quy trình tổng hợp hạt nano silica chứa các chấm lượng tử thông qua phương pháp micelle đảo [79]

b. Phương pháp Stöber

Phương pháp Stöber, một trong những phương pháp đơn giản để chế tạo hạt silica, sử dụng dung môi an toàn như nước và ethanol. Mặc dù vậy, việc áp dụng phương pháp này để bọc các chấm lượng tử bằng silica thường đối mặt với một số khó khăn. Điều này là do các chấm lượng tử thường có nhóm chức COO⁻ trên bề mặt, và trong quá trình thủy phân (precursor) để tạo ra các nhóm OH-, chúng đều mang điện tích âm. Do đó, trong quá trình chế tạo, có sự cần thiết của một chất mang điện tích dương để trung hòa điện tích của các chấm lượng tử và giữ chúng trong nền silica. Trong nghiên cứu này, hoạt chất aminopropyl triethoxysilane

(APTES) được lựa chọn để làm chất trung hòa điện tích bề mặt của các chấm lượng tử trước khi chúng được đưa vào nền silica. Đồng thời, NH4OH được sử dụng làm chất xúc tác để thúc đẩy quá trình thủy phân TEOS một cách nhanh chóng [72-75]. Kích thước của các hạt nano silica được ảnh hưởng bởi tỷ lệ của các tiền chất ban đầu. Quy trình chế tạo chi tiết của các hạt nano silica chứa các chấm lượng tử sẽ được trình bày trong các kết quả nghiên cứu của luận án.

1.5. Kết luận

Chương 1 đã giới thiệu một cái nhìn tổng quan về các chấm lượng tử, các chấm lượng tử pha tạp và các hạt nano silica chứa chấm lượng tử; các đặc tính vật lý cũng như một số phương pháp chế tạo các loại hạt nano đó. Các chấm lượng tử tbiểu hiện hiệu ứng giam giữ lượng tử, làm thay đổi mật độ trạng thái theo năng lượng và do đó ảnh hưởng đến sư hấp thu và phát xa của chúng. Các tính chất quang của chấm lượng tử như phổ hấp thu, phổ phát xa quang huỳnh quang, thời gian sống phát quang và đô bền quang, có thể được kiểm soát thông qua kích thước của hat. Tính chất phát xa của chấm lương tử cũng có thể được thay đổi thông qua việc pha tạp. Các phương pháp chế tao chấm lương tử đã được trình bày, nhưng cũng có những han chế như đô độc hai cao và khả năng phân tán kém trong môi trường sinh học. Vấn đề này có thể được giải quyết thông qua việc tạo lớp vỏ bọc xung quanh chấm lượng tử. Silica được xem xét là một lựa chọn lý tưởng do tính chất hóa học ổn định, tương thích sinh học và không độc hai. Mặc dù vậy, đối với các chấm lượng tử tích điện âm, việc bọc vỏ silica có thể gặp khó khăn do chúng có thể bị đẩy ra khỏi mạng nền silica. Để giải quyết vấn đề này, cần nghiên cứu và sử dụng các chất trung hòa điện tích trong quá trình chế tạo. Các phương pháp điển hình để chế tạo hạt nano silica chứa chấm lượng tử có thể kể đến là phương pháp micelle đảo và phương pháp Stöber.

Nội dung của luận án sẽ tập trung vào việc nghiên cứu và tổng hợp các chấm lượng tử ZnS pha tạp các ion đất hiếm cho các ứng dụng chiếu sáng, và các chấm lượng tử nhóm A^{II}B^{VI} được chế tạo trực tiếp phân tán trong nước cho các ứng dụng dán nhãn huỳnh quang. Đồng thời, nghiên cứu của luận án cũng sẽ tập trung vào quá trình chế tạo các hạt nano silica chứa các chấm lượng tử, với mục tiêu sử dụng chúng trong các ứng dụng liên quan đến y sinh và đánh dấu sinh học. Các phép đo thực nghiệm để nghiên cứu đặc tính cấu trúc, kích thước, cũng như tính chất quang của các hệ vật liệu được trình bày trong phần phụ lục.

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

Bên cạnh các hệ chấm lượng tử không pha tạp, các chấm lượng tử được pha tạp ion đất hiếm mở ra tiềm năng cho các ứng dụng quang điện. Dựa vào điều kiện thực nghiệm của phòng thí nghiệm, đề tài luận án đã thực hiện tổng hợp các chấm lượng tử ZnS và ZnS pha tạp/đồng pha tạp các ion Eu^{3+} và Ce^{3+} . Các chấm lượng tử ZnS pha tạp cho các phát xạ đặc trưng của ion Eu^{3+} và Ce^{3+} . Các chấm lượng tử đồng pha tạp các ion Eu^{3+} và Ce^{3+} . Các chấm lượng tử đồng pha tạp các ion Eu^{3+} và Ce^{3+} . Các chấm lượng tử đồng pha tạp các ion Eu^{3+} và Ce^{3+} . Các chấm lượng tử đồng pha tạp các ion Eu^{3+} và Ce^{3+} . Các chấm lượng tử đồng pha tạp các ion Eu^{3+} và Ce^{3+} : ZnS: $Ce^{3+}1\%Eu^{3+}x\%$ phát xạ đạt gần vùng ánh sáng trắng khi x = 4%. Cơ chế truyền năng lượng giữa ion Ce và ion Eu cũng đã được nghiên cứu và giải thích.

2.1. Thực nghiệm chế tạo các chấm lượng tử ZnS pha tạp Eu và Ce trong dung môi ở nhiệt độ cao

Các chấm lượng tử ZnS và ZnS pha tạp các ion Eu và Ce được chế tạo trong dung môi TOP và ODE sử dụng oleic acid với mục tiêu cho các ứng dụng phát sáng. Cấu trúc và các tính chất quang của các chấm lượng tử ZnS pha tạp Eu và Ce sẽ được nghiên cứu dựa trên ảnh hưởng của nồng độ tạp chất. Sự truyền năng lượng trong các mẫu chấm lượng tử đồng pha tạp cả Eu và Ce cũng được khảo sát và giải thích.

Hoá chất được sử dụng mua của hãng Sigma-Aldrich bao gồm: Kẽm acetat $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ (99%), bột lưu huỳnh S (99.99%), Europium (III) axetat hydrat - Eu(CH_3CO_2)3H_2O (99%), xeri (III) acetate Ce(CH_3CO_2)_3·H_2O (99%), axít oleic CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH (OA, 90%), tri-n-octylphosphine (C₈H₁₇)_3P (TOP ,97%), 1-Octadecene CH_3(CH_2)_15CH=CH_2 (ODE, 90%), toluene C₆H₅CH₃ (99.8%) và isopropanol C₃H₇OH (99.7%).

Các chấm lượng tử này được chế tạo cũng trong bình ba cổ trong điều kiện khí nitơ được minh hoạ trên hình 2.1.



Hình 2.1. Minh họa dụng cụ thí nghiệm chế tạo các chấm lượng tử ZnS và ZnS pha tạp

2.1.1. Chế tạo các chấm lượng tử ZnS

<u>Bước 1</u>: Điều chế dung dịch tiền chất – là các dung dịch muối kẽm và muối lưu huỳnh:

Các dung dịch tiền chất được tạo thành trong môi trường sục khí N₂ bao gồm:

+ Dung dịch chứa S²⁻ được tạo thành bằng cách hòa tan trực tiếp một lượng bột lưu huỳnh (S) trong dung dịch TOP và ODE tại nhiệt độ 100 °C.

+ Dung dịch chứa Zn_{2+} được tạo thành bằng cách hòa tan kẽm acetat $Zn(CH_3COO)2.2H_2O$ trong dung dịch OA và ODE ở nhiệt độ 240 °C.

Bước 2: Chế tạo các chấm lượng tử ZnS:

Sau khi chuẩn bị xong các dung dịch tiền chất, các chấm lượng tử ZnS được tổng hợp bằng cách bơm nhanh dung dịch chứa các ion S²⁻ vào dung dịch chứa Zn²⁺ tại nhiệt độ 240⁰C. Sơ đồ quy trình tổng hợp các chấm lượng tử ZnS được biểu diễn trên hình 2.2.



Hình 2.2. Sơ đồ quy trình chế tạo các hạt nano ZnS

37

2.1.2. Chế tạo các chấm lượng tử ZnS pha tạp Eu và Ce

Nghiên cứu tổng hợp các chấm lượng tử ZnS pha tạp các ion Eu^{3+} hoặc/và ion Ce^{3+} được thực hiện theo quy trình tương tự như hình 2.2; trong đó dung dịch Eu^{3+} hoặc/và Ce^{3+} được điều chế bằng cách hòa tan các muối $Eu(CH_3CO_2)3H_2O$ và/hoặc $Ce(CH_3CO_2)3H_2O$ trong TOP và ODE, được cho vào cùng muối kẽm như ở bước 2 mục 2.1.1.

<u>Bước 1</u>: Điều chế dung dịch tiền chất: Các dung dịch tiền chất được tạo thành trong môi trường có sục khí N_2 . Cụ thể:

+ Dung dịch chứa S²⁻ được tạo thành bằng cách hòa tan trực tiếp một lượng bột lưu huỳnh (S) trong dung dịch TOP và ODE tại nhiệt độ 100⁰C.

+ Dung dịch chứa Zn^{2+} được tạo thành bằng cách hòa tan kẽm acetat $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ trong dung dịch OA và ODE ở nhiệt độ $240^{0}C$.

+ Dung dịch Ce³⁺ được điều chế bằng cách hòa tan Xeri (III) acetat Ce(CH₃CO₂)₃·H₂O trong dung dịch TOP và ODE tại nhiệt độ ở 150°C

<u>Bước 2</u>: Chế tạo các chấm lượng tử ZnS pha tạp các ion Eu^{3+} hoặc/và ion Ce^{3+}

Sau khi chuẩn bị các dung dịch tiền chất, các chấm lượng tử ZnS pha tạp các ion Eu³⁺ hoặc/và ion Ce³⁺ với hình dạng tựa cầu được chế tạo bằng cách bom nhanh dung dịch chứa các ion S²⁻vào dung dịch chứa vào dung dịch chứa ion Zn²⁺ và các ion Eu³⁺ hoặc/và ion Ce³⁺ tại nhiệt độ phản ứng. Sau khi trộn để dung dịch phản ứng duy trì ở nhiệt độ 240°C trong 60 phút để các chất được hình thành. Khi ta thay đổi tỉ lệ Eu³⁺ và Ce³⁺/Zn²⁺ ta sẽ được các chấm lượng tử ZnS các ion Eu³⁺ hoặc/và ion Ce³⁺ với các nồng độ pha tạp khác nhau. Sơ đồ quy trình chế tạo các chấm lượng tử ZnS pha tạp các ion Eu³⁺ hoặc/và ion Ce³⁺ được biểu diễn trên hình 2.3.

<u>Bước 3</u>: Quy trình làm sạch mẫu

Mẫu chế tạo xong để nguội tự nhiên đến nhiệt độ phòng. Nhằm loại bỏ các ion $Zn^{2+},S^{2-}, Eu^{3+}/Ce^{3+}$ và các tiền chất chưa phản ứng hết, dung dịch cuối cùng vừa chế tạo được trộn với dung môi isopropannol (theo tỉ lệ thể thích hợp) và li tâm trong 5 phút ở tốc độ 10000 vòng/phút. Các chấm lượng tử ZnS và ZnS pha tạp các ion Eu^{3+}/Ce^{3+} được phân tán trong toluen bảo quản trong bóng tối để nghiên cứu các tính chất vật lý sau này của chúng. Luận án thực hiện chế tạo các chấm lượng tử ZnS và ZnS pha tạp các ion Eu^{3+}/Ce^{3+} với tỷ lệ pha tạp được trình bày trên bảng 2.1.



Hình 2.3. Sơ đồ quy trình chế tạo các chấm lượng tử ZnS pha tạp các ion Eu^{3+}/Ce^{3+}

Bảng 2.1. Các mẫu chấm lượng tử ZnS và ZnS pha tạp các ion Eu³⁺/Ce³⁺ với tỷ lệ pha tạp khác nhau

STT	Mẫu chấm lượng tử	Tỷ lệ mol Ce (%)	Tỷ lệ mol Eu (%)
1	ZnS	0	0
2	ZnS:Ce1%	1	0
3	ZnS:Eu1%	0	1
4	ZnS:Ce1% Eu1%,	1	1
5	ZnS:Ce1%Eu2%	1	2
6	ZnS: Ce1%Eu4%	1	4

2.2. Kết quả tổng hợp và đặc điểm hình thái, cấu trúc của các chấm lượng tử ZnS và ZnS pha tạp

2.2.1. Ảnh hiển vi điện tử truyền qua TEM

Các mẫu chấm lượng tử ZnS và ZnS pha tạp các ion Ce và Eu thu được là các dung dịch đồng nhất có màu trắng hơi đục là màu của vật liệu ZnS. 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 2.4 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 2.4. $\mathring{A}nh$ TEM của các chấm lượng tử ZnS (A), ZnS: Ce^{3+} (B); và ZnS: Ce^{3} , Eu^{3+} (C)

2.2.2. Phân tích cấu trúc và thành phần của các chấm lượng tử

2.2.2.1. Phổ quang điện tử tia X (XPS)

Nhằm khảo sát sự có mặt của các ion pha tạp Ce cũng như Eu trong các chấm lượng tử ZnS, các mẫu chấm lượng tử pha tạp được khảo sát đo phổ quang điện tử tia X (XPS) của chúng.

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 2.5. 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) [80]. 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 Eu 3d5/2 và Eu 3d3/2 (hình c) [80]. Năng lượng phân tách 29,7 eV của 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 cac hydrocacbon có trong thiết bị [81]. Mức O1s quan sát được ở 531,6 eV cho thấy sự xuất hiện 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 2.5. Phổ XPS của mẫu chấm lượng tử ZnS:Ce1%Eu1% (hình a), của 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.

2.2.2.2. Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD)

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 2.6 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 [82]. 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.

41



Hình 2.6. 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%

So với các đỉnh nhiễu xạ của các chấm lượng tử ZnS không pha tạp, các đỉnh nhiễu xạ của các chấm lượng tử ZnS:Eu1%, ZnS:Ce1% và ZnS:Ce1%Eu1-4% hơi dịch chuyển về phía các góc thấp hơn, cho thấy khoảng cách d tăng lên. Sự dịch chuyển quan sát được có thể là do sự tồn tại của biến dạng do sự kết hợp của các ion pha tạp vào cấu trúc mạng chủ ZnS do bán kính lớn hơn của các ion pha tạp Eu³⁺ (94,7 pm) và Ce³⁺ (103,4 pm) so với ion Zn²⁺ (74 pm) [83]. Ngoài ra, sự dịch chuyển sang các góc thấp hơn này chứng tỏ rằng các ion pha tạp Ce³⁺ và Eu³⁺ thay thế vị trí mạng tinh thể của các ion Zn²⁺ [84, 85].

Quan sát từ Hình 2.6 thấy rằng 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.

Kích thước tinh thể của các QD tổng hợp được tính toán bằng cách sử dụng công thức Scherrer [86, 87]:

$$D = \frac{(0,9\lambda)}{\beta \cos \theta}$$

Trong đó D là kích thước tinh thể, λ là bước sóng tia X (0,154 nm), k là hằng số Scherrer (0,9), β và θ lần lượt là toàn bộ chiều rộng ở mức tối đa một nửa của đỉnh nhiễu xạ và một nửa góc nhiễu xạ. Trong công trình này, việc tính toán kích thước tinh thể của các chấm lượng tử dựa trên đỉnh tương ứng với mặt phẳng [111] có cường độ cao. Hằng số mạng 'a' cho cấu trúc lập phương được xác định thông qua hướng [111] được sử dụng.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$
$$a = d_{hkl} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$
(2.1)

Hay

Trong đó: a là hằng số mạng

h, k, l là chỉ số Miller của các mặt mạng tinh thể

d_{hkl} là khoảng cách giữa các mặt mạng tinh thể

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 2.2. 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⁺.

Mẫŋ	2 <i>θ</i> (độ)	Khoảng cách	Hằng số mạng	Kích thước	
Iviau		d _{hkl} (nm)	a (nm)	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 2.2. Các kết quả tính toán được từ phổ nhiễu xạ tia X tại mặt phẳng mạng (1 1 1)

2.2.3. Tính chất quang của các chấm lượng tử ZnS và ZnS pha tạp ion Eu và Ce 2.2.3.1. Tính chất quang của chấm lượng tử ZnS pha tạp ion Eu³⁺

Phổ kích thích huỳnh quang của mẫu chấm lượng tử ZnS:Eu1% (hình 2.7) được ghi ở nhiệt độ phòng, với giải bước sóng kích thích được quét trong phạm vi từ 250 nm đến 570 nm, trong khi bước sóng phát xạ được cố định ở 617 nm – là bước sóng phát xạ đặc trưng của ion Eu^{3+} . Có thể quan sát thấy 5 đỉnh hẹp trong phổ kích thích huỳnh quang của ion Eu^{3+} ở các bước sóng 363, 391, 465, 527 và 536 nm. Các đỉnh này tương ứng với 7 chuyển dời của ion Eu³⁺ lần lượt là ⁷F₀→⁵D₄, ⁷F₀→⁵L₆, ⁷F₀→⁵D₂, ⁷F₀→⁵D₁ và ⁷F₁→⁵D₁ trong cấu hình 4f⁶ của ion Eu³⁺ [88]. Có thể thấy, các chuyển dời ⁷F₀→⁵L₆ (391 nm) và ⁷F₀→⁵D₂ (465 nm) có cường độ mạnh hơn các chuyển dời khác nên bước sóng tại các cực đại này thường được sử dụng để kích thích sự phát quang của ion Eu³⁺.



Hình 2.7. Phổ kích thích huỳnh quang của mẫu chấm lượng tử ZnS:Eu1%,

Hình 2.8 trình bày phổ phát xạ quang huỳnh quang của các chấm lượng tử ZnS:Eu1% dưới bước sóng kích thích 450 nm ở nhiệt độ phòng. Phổ phát xạ quang huỳnh quang này quan sát thấy các cực đại phát xạ của ion Eu³⁺ tại các bước sóng 576, 592, 617, 653 và 699 nm; tương ứng với các chuyển dời ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$, ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$, ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$, ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{3}$, ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{4}$; trong đó phát xạ ở bước sóng 617 nm có cường độ mạnh nhất.

Đối với ion Eu³⁺ tự do, chuyển dời ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ và ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{3}$ bị cấm do quy tắc Laporte [89]. Mặc dù vậy, các chuyển dời này lại được quan sát thấy rõ trong Phổ phát xạ quang huỳnh quang của các chấm lượng tử ZnS:Eu1%. Sự xuất hiện của các đỉnh phát xạ do các chuyển dời này có thể được giải thích là do sự trộn lẫn của các hàm sóng của các trạng thái ${}^{7}F_{0}$, ${}^{7}F_{3}$, và ${}^{7}F_{2}$ do ảnh hưởng của nhiễu loạn trường tinh thể [89, 90].



Hình 2.8. 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

$$d \partial i {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$$

Cường độ phát xạ của chuyển dời ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ được xác định bởi số hạng bậc hai của trường tinh thể theo biểu thức [91]:

$$\frac{I({}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0})}{I({}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2})} = \frac{4B_{20}^{2}}{75\Delta_{20}^{2}}$$
(2.2)

Trong đó $I({}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0})$ và $I({}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2})$ là cường độ của của các chuyển dời ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ và ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$; Δ_{20} (cm⁻¹) là độ chênh lệch năng lượng giữa hai chuyển dời ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ và ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$. Giá trị của tham số B_{20} được xác định là 750 cm đối với các chấm lượng tử ZnS:Eu1%. Giá trị này lớn hơn giá trị của thủy tinh natri-kẽm-chìborat (NZPB) [93] và tinh thể YPO₄ [92], tức là cường độ trường tinh thể trong chấm lượng tử ZnS:Eu1% mạnh hơn cường độ trường tinh thể trong các mạng chủ NZPB và YPO₄ như đã công bố trong tài liệu 88 và 89.

Trong phổ phát xạ của ion Eu³⁺, quá trình chuyển tiếp ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ (màu đỏ) được gọi là " quá trình chuyển đổi siêu nhạy " [100] và bị ảnh hưởng mạnh bởi môi trường. Trong khi đó, chuyển dời ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ là chuyển dời lưỡng cực được phép nên ít bị phụ thuộc vào môi trường.

Đường phân rã huỳnh quang của mẫu chấm lượng tử ZnS:Eu1% được trình bày trong hình nhỏ trên hình 2.8 - được ghi với bước sóng phát xạ là 617 nm

(tương ứng với chuyển dời ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$. Thời gian sống phát quang trong trường hợp này được tính là 3,86 ms. Thời gian sống này của ion Eu^{3+} trong chấm lượng tử dài hơn nhiều lần so với thời gian sống của các chấm lượng tử không pha tạp.

2.2.3.2. 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 2.9 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 (Eg) của các chấm lượng tử ZnS.



Hình 2.9. 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 $(\alpha h v)^2$ vào h v của các mẫu (hình b)

Độ rộng vùng cấm hiệu dụng của các chấm lượng tử được xác định theo phương trình sau [94]:

$$(\alpha h v)^2 = A(hv - E_g)^n \qquad (2.3)$$

Trong đó α là hệ số hấp thụ, h là hằng số Planck, v là tần số, hằng số A là hàm của xác suất chuyển tiếp điện tử, E_g là năng lượng vùng cấm, và n phụ thuộc vào các kiểu chuyển dời khác nhau. Đối với chấm lượng tử ZnS, n = 1/2 do sự chuyển mức là trực tiếp (chuyển mức thẳng). Do vậy khi vẽ đồ thị hàm (α hv)² theo năng lượng hv, kéo dài đoạn tuyến tính của đồ thị tới điểm cắt với đường(α hv)² = 0 ta xác định được độ rộng vùng cấm E_g.

Nhìn vào hình 2.9, ta có thể thấy rằng các chấm lượng tử ZnS không pha tạp có một đỉnh hấp thụ UV rõ ràng ở khoảng 292 nm (tương đương với 4,24 eV), được

gọi là đỉnh hấp thu exciton đầu tiên. Hiên tương này có thể được giải thích bằng viêc electron truyền từ vùng hóa tri sang vùng dẫn của ZnS. Đỉnh hấp thu này dịch chuyển manh mẽ về phía bước sóng ngắn hơn so với chất bán dẫn khối ZnS (với năng lương là 3,66 eV), do tác đông của hiệu ứng giam giữ lương tử. Đối với các chấm lương tử ZnS pha tạp với Eu, Ce và ZnS đồng pha tạp Eu và Ce, các đỉnh hấp thu exciton đầu tiên dịch chuyển nhẹ về phía bước sóng dài hơn so với các chấm lượng tử ZnS không pha tạp. Điều này cho thấy năng lượng của vùng cấm đã giảm đi. Sự giảm năng lượng vùng cấm của các chấm lượng tử ZnS:Ce³⁺, ZnS:Eu³⁺ và ZnS:Ce³⁺ Eu³⁺ so với ZnS không pha tạp có thể là do kích thước hat tăng lên (như được trình bày trong bảng 2.3). 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 môt dải khuyết tật mới bên dưới đáy vùng dẫn, làm giảm năng lượng vùng cấm. Kết quả tương tư cũng được quan sát thấy đối với bột ZnO đồng pha tạp Ce³⁺, Eu³⁺ theo tài liêu tham khảo 95.

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 1.10, dựa trên phương pháp gần đúng khối lượng hiệu dụng. Đối với bán dẫn ZnS, ta cần biết các giá trị khối lượng hiệu dụng của electronvà lỗ trống lần lượt là: $m_e^* = 0,34m_0$, $m_h^* = 0,23m_0$, với $\varepsilon = 8,76$, m_0 là khối lượng của electrontự do. Kết quả tính toán kích thước của các chấm lượng tử được trình bày trên bảng 2.3.

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

Bảng 2.3. Kích thước hạt và năng lượng vùng cấm của các chấm lượng tử ZnS, ZnS:Eu1%, ZnS:Ce1% và ZnS:Ce1% Eu1-4%

So sánh bảng 2.3 với bảng 2.2 ta thấy, kích thước hạt của các chấm lượng tử khi sử dụng phương pháp tính thông qua độ rộng vùng cấm hiệu dụng có sự tương đồng so với kết quả tính kích thước tinh thể từ giản đồ nhiễu xạ tia X. Xu hướng thay đổi kích thước của các chấm lượng tử khi pha tạp qua hai phương pháp tính là tương tự nhau: các chấm lượng tử pha tạp có kích thước tinh thể tăng lên so với các chấm lượng tử không pha tạp trong cùng điều kiện chế tạo; và nồng độ pha tạp càng tăng thì kích thước hạt càng tăng.

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

Hình 2.10 trình bày phổ phát xạ quang huỳnh quang của các chấm lượng tử ZnS, Phổ phát xạ quang huỳnh quang 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%.



Hình 2.10. Phổ phát xạ quang huỳnh quang của các chấm lượng tử ZnS (a), của các chấm lượng tử ZnS:Ce1% (b), và phổ kích thích huỳnh quang của các chấm lượng tử ZnS:Eu1% (c).

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 2.10 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 2.10 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 2.10 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 2.11 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 5d¹ của ion Ce³⁺ sang mức 5D₄ của ion Eu³⁺ [96].



Hình 2.11. Phổ huỳnh quang của các chấm lượng tử ZnS đồng pha tạp các ion Eu³⁺ và Ce³⁺ với nồng độ Eu thay đổi

Những kết quả này khẳng định sự tồn tại của chất nhạy Ce³⁺ đã làm tăng đáng kể cường độ phát quang của Eu³⁺. Nói cách khác, quá trình truyền năng lượng

từ ion Ce³⁺ sang ion Eu³⁺ xảy ra làm cho cường độ phát xạ của Eu được tăng cường. Ion Ce³⁺ đóng vai trò tâm nhạy quang để tăng cường phát xạ cho ion Eu³⁺.

Đường cong phân rã huỳnh quang của mức 5d¹ của ion Ce³⁺ trong các chấm lượng tử ZnS đồng pha tạp Ce³⁺ và Eu³⁺ 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 5d¹ \rightarrow 2F_{5/2} của ion Ce³⁺) được trình bày trên hình 2.12. 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.



Hình 2.12. 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. (b) Các đường liền nét là đường cong phù hợp với phương trình (3.8).

Dữ liệu thu được của các mẫu trên hình 3.12 được làm phù hợp với hàm ba cấp số nhân như sau:

$$I(t) = I_o + \sum_{i=1}^{3} A_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)$$
(2.4)

Trong đó A_i là các hằng số và τ_i là thời gian sống của mỗi quá trình. Thời gian sống trung bình được tính như sau:

$$\tau = \frac{\sum_{i=1}^{3} A_i \tau_i^2}{\sum_{i=1}^{3} A_i \tau_i}$$
(2.5)

Các giá trị về thời gian sống của các mẫu này được trình bày trên bảng 2.4. Bảng 2.4. 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	τ_1 (ns)	τ ₂ (ns)	τ3 (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 [96]:

$$\eta_{\text{ET}} = 1 - \frac{\tau}{\tau_0} \tag{2.6}$$

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 %. Cần lưu ý rằng hiệu quả của quá trình truyền năng lượng tăng đáng kể khi tăng nồng độ ion Eu³⁺. Trên thực tế, việc tăng nồng độ Eu³⁺ làm giảm khoảng cách trung bình giữa các ion Ce³⁺ và Eu³⁺. Điều này 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 Ce³⁺ và Eu³⁺, tại đó hiệu suất truyền năng lượng là 50%. Nói cách khác, xác suất phát xạ của ion Ce³⁺ bằng tốc độ truyền năng lượng từ ion Ce³⁺ đến ion Eu³⁺ ở khoảng cách này. Giá trị Rc có thể được xác định bằng phương trình [96, 97]:

$$R_{\rm C} \approx \left(\frac{3V}{4\pi C_{\rm x}N}\right)^{1/3}$$
(2.7)

Trong đó N là số cation mạng chủ trong một ô đơn vị, V là thể tích của một ô đơn vị của mạng chủ, C_x là tổng nồng độ của các ion Ce^{3+} và Eu^{3+} khi $\eta_{ET} = 0,5$. Đối với các chấm lượng tử ZnS đồng pha tạp các ion Ce^{3+} và Eu^{3+} , các thông số N và V được tìm xác định từ thẻ tiêu chuẩn JCPDS NO. 05–0566 là: V=155,7 Å³ và N=12 [98]. Giá trị của C_x được tìm thấy là khoảng 4,4% do sự phụ thuộc của η_{ET} vào nồng độ Eu^{3+} .

Dựa vào phương trình 2.7, đối với các chấm lượng tử ZnS đồng pha tạp các ion Ce^{3+} và Eu^{3+} , khoảng cách tới hạn được xác định là 8,26 Å. Thông thường, sự truyền năng lượng từ chất cho sang chất nhận xảy ra thông qua tương tác đa cực điện hoặc tương tác trao đổi [94]. Đối với các chấm lượng tử ZnS đồng pha tạp các ion Ce^{3+} và Eu^{3+} , tương tác $Ce^{3+}-Eu^{3+}$ xảy ra thông qua tương tác đa cực vì khoảng cách tới hạn $Ce^{3+}-Eu^{3+}$ là 8,26 Å – là giá trị khoảng cách quá lớn để diễn ra tương tác trao đổi.

Bản chất của cơ chế tương tác và các tham số truy giữa các ion đát 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, nếu chỉ xét sự truyền năng lượng thông qua sự hồi phục chéo (CR) thì đường cong huỳnh quang phân rã theo thời gian được biểu diễn theo phương trình [99, 100]:

$$I(t) = I_{o} \exp\left\{-\frac{t}{\tau_{0}} - Q\left(\frac{t}{\tau_{0}}\right)^{3/S}\right\}$$
(2.8)

Trong đó t là thời gian sau khi kích thích, I và I₀ lần lượt là cường độ phát quang tại thời điểm t và t = 0, Q là hệ số truyền năng lượng, τ_0 là thời gian sống nội tại của chất cho, S là tham số tùy thuộc vào loại tương tác: S = 6, 8 hoặc 10 cho các tương tác lần lượt là lưỡng cực–lưỡng cực (DD), lưỡng cực–tứ cực (DQ) hoặc tứ cực–tứ cực (QQ). Bằng cách sử dụng mô hình IH, các đường cong phân rã theo thời gian của các chấm lượng tử ZnS đồng pha tạp Ce³⁺ và Eu³⁺ phù hợp nhất với S = 6, (hình 3.12b). Kết quả này chứng tỏ cơ chế tương tác lưỡng cực–lưỡng cực đóng vai trò chủ yếu trong quá trình truyền năng lượng từ ion Ce³⁺ sang ion Eu³⁺.

Trong các chấm lượng tử ZnS được đồng pha tạp với các ion Ce³⁺ và Eu³⁺, 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 2.13. 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) là cao hơn một chút 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 trình

hồi phục đa phonon. Các cực đại phát xạ đặc trưng của ion Eu^{3+} được trình bày trên hình 3.11 do quá trình tái hợp bức xạ của ion Eu^{3+} từ trạng thái ⁵D₀ đến trạng thái ⁷F_j (J = 0–4).



Hình 2.13. Sơ đồ mức năng lượng và các quá trình truyền năng lượng cho các ion Ce^{3+} và Eu^{3+} 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 thường được ước tính 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 2.14. 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 = 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.



Hình 2.14. Biểu đồ màu CIE của các chấm lượng tử ZnS: Ce^{3+1} % Eu^{3+} (x = 1-4%). 2.4. Kết luận

1. Đã chế tao thành công các chấm lương tử ZnS và ZnS pha tạp và đồng pha tạp các ion Eu³⁺ và Ce³⁺. Các tham 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 Eu^{3+} và Ce^{3+} giảm so với năng lượng vùng cấm của các chấm lương tử ZnS không pha tạp. Đối với các ion Eu³⁺ và Ce³⁺ được đồng pha tạp trong chấm lượng tử Zn, cường đô phát quang và thời gian tồn tai của mức $5d^{+1}$ của ion Ce³⁺ giảm trong khi cường đô phát xa của ion Eu³⁺ tăng khi nồng đô Eu³⁺ tăng. Sư tắt dần huỳnh quang và thời gian sống của mức 5d¹ (Ce³⁺) bi giảm là do sư truyền năng lương trực tiếp từ ion Ce³⁺ đến Eu³⁺. Hiêu suất truyền năng lượng từ các ion Ce³⁺ đến các ion Eu³⁺ lần lượt là 31; 47,47 và 51,63% tương ứng với nồng đô của các ion Eu^{3+} là 1,0; 2,0 và 4,0 mol %. Qua đó thấy tương tác lưỡng cực - lưỡng cực đóng vai trò chủ yếu trong quá trình truyền năng lượng từ ion Ce³⁺ tới ion Eu³⁺ với khoảng cách 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 Eu^{3+} 4,0%. Đặc điểm này hứa hẹn các chấm lượng tử ZnS đồng pha tạp ion Ce^{3+} và Eu³⁺ là vật liệu tiềm năng cho chế tạo thiết bị phát ánh sáng trắng.

 2. 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

Với mục đích giảm thiểu sử dụng các dung môi độc hại và tạo điều kiện thuận lợi cho các ứng dụng đánh dấu sinh học cùng việc chức năng hóa bề mặt các chấm lượng tử, 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.

Trong quá trình này, ngoài dung môi nước, các nguyên vật liệu của Sigma-Aldrich và Merck được sử dụng để chế tạo các chấm lượng tử 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.

Hình 3.1 minh họa cấu trúc hóa học của phân tử citrate. Kết quả mong muốn của thí nghiệm là tạo ra các hệ chấm lượng tử CdSe/CdS và CdS/ZnS có phân tử citrate bao quanh như mô hình 3.2.

Các khảo sát thực nghiệm trong phạm vi của luận án cho thấy rằng việc thay đổi tỷ lệ mol giữa citrate và nước trong dung dịch đệm ban đầu (được ký hiệu là w) sẽ ảnh hưởng đến kích thước của các hạt. Dung dịch đệm Tris-HCl đã được chuẩn bị với các giá trị pH khác nhau cho quá trình chế tạo các chấm lượng tử. Kết quả của các thí nghiệm có hệ thống của chúng tôi đã chỉ ra rằng, với giá trị pH ban đầu là 8,9, chất lượng của các chấm lượng tử được tạo ra là tốt nhất và mang lại cường độ phát xạ huỳnh quang mạnh nhất. Do đó, luận án sẽ trình bày chi tiết về quá trình chế tạo các chấm lượng tử trong môi trường nước với độ pH ban đầu được điều chỉnh là 8,9.





Hình 3.1. Cấu trúc phân tử trisodiumHìncitrate

Hình 3.2. Mô hình chấm lượng tử chế tạo trong môi trường nước/citrate

3.1.1. Tổng hợp các chấm lượng tử CdSe/CdS trực tiếp trong môi trường nước

Các hệ vật liệu chấm lượng tử CdSe và CdSe/CdS được tổng hợp trong môi trường khí nitơ sạch, với tỷ lệ w lần lượt là 1; 2 và 3. Lượng hoá chất được sử dụng trong các thí nghiệm được mô tả chi tiết trong bảng 3.1.

w	Cd:Se:Citrate	Se (mg)	NaBH4 (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

Bảng 3.1. Thành phần lượng chất để tổng hợp các chấm lượng tử CdSe/CdS

Có ba bước chính để chế tạo các hạt nano chấm lượng tử CdSe và CdSe/CdS phân tán trong nước sử dụng citrate trong điều kiện môi trường khí Nitơ.

Bước 1: Tạo dung dịch đệm và dung dịch CdCl₂

- Dung dịch đệm được chuẩn bị bằng cách hòa tan tris trong 12,5ml nước cất và sau đó axit HCl (0,1M) được thêm vào với việc khuấy trên bếp từ. Dung dịch đệm đệm sau đó được chuyển vào bình ba cổ và citrate được thêm vào với các tỷ lệ khác nhau (w).

- Dung dịch CdCl₂ (25,334 mg/10 ml nước cất) khuấy từ trong 30 phút

Bước 2: Tạo hạt nano chấm lượng tử CdSe.

- Dung dịch được đưa vào dung dịch đã chuẩn bị và sau đó nhiệt độ được tăng dưới nhiệt độ sôi của nước. Trong môi trường ethanol, với sự hiện diện của khí Nitơ ở 45°C, selen được phản ứng với borohydride natri tạo thành dung dịch NaHSe/ethanol theo phương trình:

$$NaBH_{4} + Se + 3C_{2}H_{5}OH \xrightarrow{45 ^{\circ}C} NaHSe + B(OC_{2}H_{5})_{3} + 3H_{2} \uparrow (2.1)$$

- Khí H₂Se được tạo ra do việc thêm từ từ dung dịch H₂SO₄ loãng vào dung dịch NaHSe/ethanol trong điều kiện sục khí Nitơ mạnh để tăng tốc độ phản ứng tổng hợp các chấm lượng tử CdSe ở nhiệt độ ổn định:

$$NaHSe + H_2SO_4 \xrightarrow{\text{Sic}N_2 \text{ mmh}} H_2Se^{\uparrow} + NaHSO_4 \qquad (2.2)$$

Khí H₂Se được đưa vào bình ba cổ phản ứng với các ion Cd²⁺ dư trong điều kiện khuấy trộn mạnh, tạo ra các mầm tinh thể và phát triển thành các chấm lượng tử CdSe. Hình 3.3 trình bày sơ đồ chế tạo các chấm lượng tử CdSe trong môi trường nước.





Hình 3.3 Minh hoạ quy trình tạo hạt nano chấm lượng tử CdSe

Hình 3.4. Minh hoạ quy trình chế tạo chấm lượng tử CdSe/CdS

Bước 3: Quá trình tạo vỏ bọc CdS cho các hạt nano CdSe
- Sau khi chế tạo được dung dịch có chứa các chấm lượng tử CdSe với một lượng dư Cd²⁺, để bọc thêm lớp vỏ CdS bên ngoài tạo thành dung dịch chứa các chấm lượng tử CdSe/CdS được tổng hợp bằng cách hòa muối Na₂S.9H₂O trong nước. Với điều kiện sục khí N₂ liên tục, sau đó nhỏ từ từ H₂SO₄ dư vào dung dịch Na₂S.9H₂O trên:

$$Na_2S.9H_2O + H_2SO_4 \xrightarrow{45^{\circ}C} H_2S\uparrow + Na_2SO_4 + 9H_2O \quad (2.3)$$

- Dòng khí H₂S đi vào dung dịch chứa các hạt CdSe lõi theo dòng chảy của khí N₂ trong điều kiện nhiệt độ từ 45-75 °C (Hình 3.3). Luồng khí nitơ được thổi liên tục qua hệ thống các đường ống dẫn nhỏ, tạo môi trường trơ giúp các phản ứng tạo hạt không bị ion hóa. Như vậy trong điều kiện khuấy trộn mạnh ở nhiệt độ thích hợp, lớp vỏ CdS sẽ được hình thành bên ngoài lõi CdSe và tạo thành các chấm lượng tử CdSe/CdS có cấu trúc lõi/vỏ.

3.1.2. Chế tạo các chấm lượng tử CdS/ZnS

Hạt nano chấm lượng tử CdS/ZnS được tạo thành theo quy trình tương tự như quy trình chế tạo các chấm lượng tử CdSe/CdS. Đầu tiên, các lõi nano CdS được tạo ra với lượng dư của ion S²⁻ bằng cách sử dụng lưu huỳnh thừa. Lượng ion S²⁻ dư này được sử dụng để chế tạo lớp vỏ bọc ZnS xung quanh các lõi CdS. Quá trình chế tạo các hạt nano CdS/ZnS trong môi trường khí Nito được minh hoạ trên sơ đồ hình 2.5. Chi tiết về lượng hóa chất cần thiết để chế tạo các chấm lượng tử CdS/ZnS được trình bày trong Bảng 3.2.

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

Bảng 3.2. Lượng hoá chất để tổng hợp các chấm lượng tử CdS/ZnS



Hình 3.5. Sơ đồ quy trình chế tạo các hạt nano CdS/ZnS

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 chấm lượng tử CdSe/CdS đã được tổng hợp với tỷ lệ mol ban đầu của Cd:Se:citrate được biến đổi theo các giá trị 4:1:10; 4:1:20 và 4:1:30, như đã được mô tả trong Bảng 3.1. Các mẫu 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 3.6 hiển thị các hình ảnh của các mẫu dung dịch chứa chấm lượng tử CdSe/CdS, được chụp dưới ánh sáng thường và ánh sáng đèn tử ngoại.

Hình 3.7 thể hiện ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) của các chấm lượng tử CdSe/CdS đã được tổng hợp. Từ các hình ảnh TEM, có thể quan sát thấy rằng các chấm lượng tử CdSe/CdS tồn tại dưới dạng các đám và được phân tán đều trong dung dịch. Kích thước của các chấm lượng tử này ước lượng khoảng vài nm.

Chúng tôi đã tiến hành thử nghiệm bằng cách nhuộm các mẫu chấm lượng tử được tổng hợp vào bông trắng và quan sát dưới ánh sáng tử ngoại. Kết quả cho thấy các sợi bông phát ra các màu sắc khác nhau, phản ánh kích thước của các chấm lượng tử tương ứng (xem Hình 3.8).



Hình 3.6. 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 3.7. 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



Hình 3.8 Ảnh chụp bằng ánh sáng tử ngoại cácsợi bông trắng được nhuộm màu bởi các chấm lượng tử CdSe/CdS.

Cấu trúc hóa học của các chấm lượng tử CdSe/CdS được xác định bằng phương pháp tán xạ Raman. Hình 3.9 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 [86]. 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. Có thể nhận thấy 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 3.9. Phổ tán xạ Raman của các chấm lượng tử CdSe/CdS



Hình 3.10. 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)

Hình 3.10 trình bày giản đồ nhiều 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 [101].

3.2.2. Các tính chất quang của các chấm lượng tử CdSe/CdS 3.2.2.1. Phổ hấp thu quang học của các chấm lượng tử CdSe và CdSe/CdS

Hình 3.11 trình bày phổ hấp thụ quang học của các mẫu chấm lượng tử CdSe lõi được tổng hợp với tỉ lệ w = 1 và thời gian nuôi mẫutừ 1 đến 9 giờ. Trong phổ hấp thụ này, các bờ hấp thụ không được phân biệt rõ ràng, ngụ ý rằng có sự hiện diện của các trạng thái trong vùng cấm. Các trạng thái này có thể liên quan đến các sự hỏng mạng và các liên kết bề mặt trên các chấm lượng tử CdSe được tổng hợp trong môi trường nước [87]. Một điểm đáng chú ý là sự dịch về phía sóng ngắn của các bờ hấp thụ so với bờ hấp thụ của bán dẫn khối (ở 690nm), cho thấy việc hình thành các chấm lượng tử CdSe trong các mẫu được tổng hợp. Ngoài ra, phổ hấp thụ cũng biểu thị sự dịch về phía bước sóng dài hơn khi thời gian nuôi mẫu tăng, tương đương với việc kích thước của các hạt CdSe tăng theo thời gian tổng hợp.

Hình 3.12 trình bày phổ hấp thụ quang học của các mẫu CdSe với tỷ lệ w = 3 và thời gian nuôi mẫu khác nhau. Kết quả cho thấy tương tự như phổ hấp thụ của các mẫu w = 1, các bờ hấp thụ của các mẫu dịch dịch về phía sóng ngắn hơn so với bờ hấp thụ của bán dẫn khối. Ngoài ra, các mẫu dịch cũng có bờ hấp thụ dịch về phía bước sóng dài hơn khi thời gian nuôi mẫu tăng.

Khi so sánh phổ hấp thụ của các mẫu có tỷ lệ w khác nhau (w=1 và w=3) nhưng cùng thời gian nuôi mẫu, chúng ta nhận thấy rằng các mẫu có tỷ lệ w = 3 có bờ hấp thụ dịch về phía sóng ngắn nhiều hơn so với các mẫu có tỷ lệ w = 1 (hình 3.13). Điều này cho thấy các chấm lượng tử trong mẫu có tỷ lệ w = 3 có kích thước nhỏ hơn so với các chấm lượng tử trong mẫu có w = 1. Như vậy, nồng độ chất bẫy đóng một vai trò quan trọng trong việc điều khiển kích thước của các chấm lượng tử.



Hình 3.11 Phổ hấp thụ của các mẫu CdSe w=1 theo thời gian nuôi mẫu



Hình 3.12 Phổ hấp thụ quang học của các mẫu CdSe w=3 theo thời gian nuôi mẫu.



Hình 3.13 Phổ hấp thụ của mẫu chấm lượng tử CdSe w=1 và w=3 5h

Kích thước của các của các chấm lượng tử CdSe được tính theo phương pháp gần đúng khối lượng hiệu dụng bằng cách sử dụng công thức Kayauma [35] (công thức 1.10) với độ rộng vùng cấm hiệu dụng của các chấm lượng tử được xác định thông qua năng lượng tương ứng với bờ hấp thụ của chấm lượng tử và được xác định như cách xác định độ rộng vùng cấm hiệu dụng của các chấm lượng tử ZnS và ZnS pha tạp trong mục 2.2.3.2 ở chương 2,

Đối với các chấm lượng tử CdSe, các thông số liên quan có các giá trị sau:

Bán kính Bohr exciton trong bán dẫn khối $a_B = 5,3$ nm

Độ rộng vùng cấm của bán dẫn khối CdSe: $E_g = 1.8 \text{ eV}$

Hằng số điện môi: $\varepsilon = 9,4$

Khối lượng hiệu dụng của electron
và lỗ trống: $m_e^* = 0,13 m_o$; $m_h^* = 0,45 m_o$ Khối lượng của electron
tự do: $m_o = 9,1.10^{-31} \text{ kg}$

Năng lượng Rydberg:
$$R_y^* = \frac{e^2 \pi^2}{2\epsilon a_B} = 0,017 \text{ eV}$$

Năng lượng ứng với bờ hấp thụ của các mẫu được xác định qua phố thực nghiệm, các kết quả tính toán được trình bày ở bảng 3.3.

Các đặc Tỉ lệ trưng W c	Thời gian nuôi tinh thể (giờ) ủa mẫu	1	3	5	7	9
	w=1	564	572	577	582	586
Vị trí bờ hấp thụ (nm)	w=3	559	562	570	575	578
Độ rộng vùng	w=1	2,20	2,18	2,15	2,12	2,11
cấm (eV)	w=3	2,22	2,21	2,18	2,16	2,15
Kích thước hạt	w=1	3,3	3,5	3,7	3,9	4,0
(nm)	w=3	3,2	3,3	3,5	3,6	3,7

Bảng 3.3 Kích thước lõi chấm lượng tử CdSe với thời gian nuôi mẫukhác nhau

Hình 3.14 và 3.15 biểu diễn độ rộng vùng cấm hiệu dụng và kích thước hạt CdSe của các mẫu CdSe có w = 1 và w = 3 theo giờ nuôi tinh thể khác nhau. Ta thấy khi thời gian nuôi mẫu càng tăng thì bờ hấp thụ càng dịch về phía sóng dài,

nghĩa là độ rộng vùng cấm hiệu dụng giảm, thể hiện kích thước hạt tăng. Điều này cho thấy thời gian nuôi mẫu là một thông số ảnh hưởng đến kích thước các chấm lượng tử. Mặc dù vậy, để khống chế kích thước các chấm lượng tử thông qua thời gian nuôi tinh thể, cần có những khảo sát chi tiết để tìm ra sự phụ thuộc định lượng của kích thước hạt vào thời gian nuôi tinh thể. Phổ hấp thụ cho thấy các chấm lượng tử phát triển với tốc độ nhanh ở thời kì đầu và tốc độ này giảm khi thời gian nuôi mẫu tăng lên, trong khoảng 2 giờ đầu sau phản ứng tạo chấm lượng tử CdSe thì kích thước hạt chỉ tăng khoảng 0,1 nm (3,1 %) đối với mẫu có tỉ lệ w = 1 và cũng tương tự đối với mẫu có tỉ lệ w = 3. Trong phương pháp chế tạo của chúng tôi, sau khi việc sục khí H₂Se kết thúc vẫn còn dư rất nhiều các monome của CdSe trong dung dịch. Ở giai đoạn đầu khi nồng độ các monome của CdSe trong dung dộc có nồng độ các monome giảm, làm giảm nguồn cung cấp vật liệu cho các chấm lượng tử phát triển nên kích thước của các hạt tăng chậm lại.





Hình 3.14. Sự phụ thuộc của kích thước và độ rộng vùng cấm của các mẫu CdSe w=1 theo thời gian phản ứng

Hình 3.15 Sự phụ thuộc của kích thước và độ rộng vùng cấm của các mẫu CdSe w=3 theo theo thời gian phản ứng

Để khảo sát sự tác động của việc phủ lớp vỏ CdS lên lõi CdSe đối với sự biến đổi kích thước, chúng tôi thực hiện đo và so sánh phổ hấp thụ quang học của các chấm lượng tử CdSe/CdS với phổ hấp thụ quang học của lõi CdSe ban đầu. Kết quả cho thấy rằng sau khi được phủ lớp vỏ CdS, kích thước của các chấm lượng tử lõi CdSe gần như không thay đổi. Điều này được minh họa rõ qua phổ hấp thụ được trình bày trên hình 3.16.



Hình 3.16. *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 3.17. 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

Các bờ hấp thụ của các chấm lượng tử CdSe và CdSe/CdS được xác định tương tự như cách xác định bờ hấp thụ của các chấm lượng tử ZnS và ZnS pha tạp trong chương 2. Bờ hấp thụ của các chấm lượng tử CdSe sau khi được phủ lớp vỏ CdS ít biến đổi so với bờ hấp thụ của chấm lượng tử CdSe gốc, dù thời gian phủ lớp vỏ được biến đổi từ 1 giờ đến 60 giờ. Điều này ngụ ý rằng sự biến đổi kích thước của chấm lượng tử CdSe phải được xem xét chủ yếu trong giai đoạn tạo lõi, chứ không phải sau khi đã phủ lớp vỏ CdS. Trong quá trình này, kích thước của lõi được duy trì ổn định, tạo điều kiện lý tưởng để điều chỉnh kích thước hạt. Các nghiên cứu khác trên các mẫu chấm lượng tử CdSe và CdSe/CdS với tỷ lệ w khác nhau cũng cho thấy kết quả tương tự: bờ hấp thụ của các chấm lượng tử CdSe/CdS không thay đổi nhiều so với bờ hấp thụ của các chấm lượng tử CdSe lõi tương ứng với cùng kích thước. Từ đó, ta có thể suy ra độ rộng vùng cấm của chấm lượng tử lõi CdSe cho các đánh giá kích thước của các hạt CdSe.

Hình 3.17 trình bày phố hấp thụ quang học của mẫu dung dịch chấm lượng từ CdSe/CdS đã chế tạo với các tỷ lệ w khác nhau với cùng thời gian chế tạo. Trục hoành được đổi sang đơn vị năng lượng để thuận tiện cho việc đánh giá độ rộng vùng cấm hiệu dụng từ bờ hấp thụ. Bờ hấp thụ được xác định trên phổ hấp thụ ở đây quan sát thấy dịch khá nhiều về phía năng lượng cao (sóng ngắn) so với bờ hấp thụ của CdSe khối, $E_{gkhối}$ = 1,8 eV (tương đương với bước sóng ~ 690 nm). Kết quả này cho thấy các hạt nano CdSe ở chế độ giam giữ lượng tử mạnh. Chuyển dời hấp thụ với năng lượng tương ứng với bờ hấp thụ được gọi là chuyển dời hấp thụ cơ bản. Từ phổ hấp thụ, kích thước lõi CdSe của các chấm lượng tử CdSe/CdS được ước tính theo phương pháp gần đúng khối lượng hiệu dụng bằng cách sử dụng công thức Kaynuma tương tự như trên. Từ đây, kích thước của các lõi CdSe của các mẫu chấm lượng tử CdSe/CdS này được đánh giá cỡ khoảng 2.7 đến 3.8 nm. Như vậy, mẫu có nồng độ chất bẫy càng lớn thì sự dịch của bờ hấp thụ về phía sóng ngắn càng nhiều tương ứng với kích thước hạt CdSe càng nhỏ. Kết quả này cho phép ta điều chính kích thước hạt theo tỷ lệ chất bẫy.

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
C	4:1:30	0.64	2.7

Bảng 3.4. Đánh giá kích thước của các hạt nano CdSe với các tỷ lệ chất bẫy khác nhau

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

a. Ảnh hưởng của trạng thái bề mặt của chấm lượng tử và vai trò của vỏ CdS đối với chấm lượng tử

Mặc dù vai trò của lớp vỏ CdS đối với phát xạ của các chấm lượng tử CdSe/CdS đã được đề cập trong các nghiên cứu trước của nhóm và trong các nghiên cứu khác liên quan đến chấm lượng tử, tuy nhiên chúng tôi quyết định tiến hành một khảo sát mới nhằm xác nhận tầm quan trọng của lớp vỏ trong việc cải thiện hiệu suất phát xạ của các chấm lượng tử.

Các tính chất quang của các chấm lượng tử bán dẫn CdSe phụ thuộc mạnh mẽ vào trạng thái bề mặt, bởi vì chúng góp phần trực tiếp vào tạo ra điện trường hiệu dụng xung quanh các hạt nano bán dẫn và đồng thời là nguồn gốc của sự tiêu tan năng lượng không phát quang. Việc phủ lớp vỏ CdS bên ngoài không chỉ giúp làm sạch (passivate) các liên kết bề mặt nơi các trạng thái này thường xuất hiện, mà còn bảo vệ hạt nano bán dẫn CdSe khỏi tác động trực tiếp của môi trường xung quanh và giúp kiềm chế tải điện trong chấm lượng tử lõi.

Hình 3.18 so sánh phổ huỳnh quang giữa các mẫu chấm lượng tử bán dẫn CdSe với và không có lớp vỏ CdS (CdSe/CdS) và mẫu chấm lượng tử CdSe lõi có tỉ lệ w = 1. Cả hai phổ đều có một dải phát xạ chính, với đỉnh tại các bước sóng lần lượt là 591nm và 608nm, tương ứng với phát xạ nội tại từ các chấm lượng tử CdSe. Đáng chú ý, phát xạ của mẫu chấm lượng tử CdSe có lớp vỏ CdS (CdSe/CdS) có cường độ huỳnh quang cao hơn nhiều so với mẫu CdSe không có lớp vỏ CdS, cho thấy vai trò quan trọng của lớp vỏ CdS trong việc thụ động hóa các trạng thái bề mặt của chấm lượng tử CdSe. Kết quả này cũng được tái xác nhận trên mẫu có tỉ lệ w = 3, như thể hiện trong Hình 3.19.

Hình 3.19 trình bày huỳnh quang của các mẫu CdSe và CdSe/CdS với tỉ lệ w = 3. Trong khi phổ huỳnh quang của mẫu chấm lượng tử CdSe (đường xanh nét đứt) có cường độ rất thấp, thì phổ huỳnh quang của các chấm lượng tử CdSe bọc CdS (đường đỏ) có cường độ rất mạnh, gấp mấy chục lần so với phổ huỳnh quang của mẫu CdSe. Đồng thời, dải phát xạ từ các trạng thái bề mặt trên phổ huỳnh quang của các chấm lượng tử CdSe/CdS gần như không còn, cho thấy lớp vỏ bọc CdS đã thụ động hoá hiệu quả bề mặt của chấm lượng tử CdSe.

Như vậy việc bọc lớp vỏ CdS làm hạn chế phát xạ bề mặt, dẫn tới tăng cường độ phát xạ nội tại, từ đó hiệu suất lượng tử của các hạt nano được tăng lên.





Hình 3.18. Phổ huỳnh quang của mẫu chấmHình 3.19. Phổ huỳnh quang của mẫu chấmlượng tử CdSe và CdSe/CdS w=1 dưới bướclượng tử CdSe và CdSe/CdS w=3 dưới bướcsóng kích thích 480 nmsóng kích thích 480 nm

Cùng với sự tăng đáng kể về cường độ, trong phổ phát xạ quang huỳnh quang của các mẫu CdSe/CdS còn quan sát thấy sự dịch đỉnh phát xạ về phía sóng dài so với đỉnh phát xạ trong phổ phát xạ quang huỳnh quang của các mẫu CdSe chưa được bọc vỏ. Hiện tượng này được biểu hiện qua các phổ Hình 3.18 và 3.19. Không chỉ riêng các mẫu này, mà tất cả các mẫu mà chúng tôi đã chế tạo đều thể hiện hiện tượng này. Một số tác giả đã đề xuất rằng, sự dịch này có thể được giải thích rằng, trong quá trình bọc vỏ, kích thước của chấm lượng tử lõi có thể tăng lên, điều này tương ứng với việc giảm độ rộng của vùng cấm, dẫn đến sự dịch về phía đỏ của phổ huỳnh quang. Mặc dù vậy, kết quả từ phổ hấp thụ đã được trình bày ở phần trước đã chỉ ra rằng, khi bọc lớp vỏ CdS, kích thước của các chấm lượng tử lõi CdSe gần như không thay đổi. Do đó, sự dịch về phía đỏ của phổ huỳnh quang của các chấm lượng tử CdSe/CdS so với các chấm lượng tử CdSe chưa được bọc vỏ có thể có một cơ chế khác.

Theo M. Smith [102], chấm lượng tử lõi vỏ CdSe/CdS khi không có ứng suất sẽ có cấu trúc vùng năng lượng theo kiểu cấu trúc dị chất loại I (hình 3.20 a) vì hằng số mạng của CdSe và CdS gần như tương đồng nhau. Tuy nhiên, vẫn có sự sai khác về hằng số mạng và đồng thời do kỹ thuật chế tạo gây ra ứng suất trong cấu trúc này. Các ứng suất là cho các chấm lượng tử CdSe/CdS sẽ có cấu trúc vùng năng lượng theo cấu trúc dị chất loại II (hình 3.20b). Do đó đỉnh huỳnh quang của các chấm lượng tử có cấu trúc lõi vỏ thường bị dịch về phía sóng dài so với đỉnh huỳnh quang của các chấm lượng tử lõi có cùng kích thước.

69



Hình 3.20 Sơ đồ cấu trúc vùng năng lượng của chấm lượng tử CdSe/CdS [102] (a, Không có ứng suất; b, có ứng suất)

Rất đáng lưu ý trong kết quả nghiên cứu của chúng tôi đó là sự dịch đỉnh huỳnh quang về phía sóng dài của các chấm lượng tử CdSe/CdS phụ thuộc vào độ dày lớp vỏ nhiều hay ít tùy vào điều kiện chế tạo, mà cụ thể ở đây là nhiệt độ phản ứng.

Hình 3.21 trình bày phổ phát xạ quang huỳnh quang của mẫu chấm lượng tử CdSe và CdSe/CdS với tỷ lệ w=2, được thực hiện ở nhiệt độ 4°C và thời gian nuôi vỏ khác nhau. Qua hình này, có thể quan sát rõ ràng rằng khi thời gian nuôi vỏ tăng lên, đỉnh huỳnh quang dịch về phía sóng dài.

Trong khi với mẫu chế tạo ở nhiệt độ cao (90°C) thì phổ phát xạ quang huỳnh quang của các mẫu CdSe có bọc lớp vỏ CdS hầu như không dịch đỉnh khi thay đổi thời gian nuôi lớp vỏ. Có thể quan sát rõ điều này trên hình 3.22.



Hình 3.21. 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

70



Hình 3.22. 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.

Sự dịch đỉnh trong phổ phát xạ huỳnh quang của các mẫu chế tạo ở nhiệt độ thấp khi thời gian nuôi vỏ thay đổi được giải thích như sau: Do trong quá trình chế tạo mẫu ở nhiệt độ thấp tốc độ phản ứng xảy ra chậm nên độ dày lớp vỏ bọc CdS sẽ tăng dần theo thời gian nuôi mẫu. Khi thời gian nuôi mẫu tăng, độ dày lớp vỏ CdS cũng tăng theo. Mà theo M. Smith [102], khi độ dày lớp vỏ càng tăng thì cấu trúc dị chất loại II càng thể hiện rõ hơn. Cụ thể đáy vùng dẫn của vỏ CdS càng dịch thấp hơn so với đáy vùng dẫn của CdSe như hình 3.23. Tái hợp phát xạ giữa electronvà lỗ trống càng ở năng lượng thấp hơn, hay ở bước sóng dài hơn, tuy nhiên sự thay đổi này là không nhiều.



Hình 3.23. Sơ đồ cấu trúc vùng năng lượng của chấm lượng tử CdSe/CdS theo độ dày lớp vỏ [102]

Như vậy, đối với các mẫu được chế tạo ở nhiệt độ thấp, khi thời gian nuôi lớp vỏ kéo dài, sự dịch đỉnh huỳnh quang về phía sóng dài cũng tăng lên đáng kể. Trái lại, đối với các mẫu chế tạo ở nhiệt độ cao (90°C), do tốc độ phản ứng nhanh, lớp vỏ hình thành nhanh chóng và hầu như không thay đổi sau khi thời gian nuôi lớp vỏ tăng. Vì vậy, không có sự thay đổi đáng kể về cấu trúc vùng năng lượng và đỉnh huỳnh quang của các mẫu này khi thời gian nuôi lớp vỏ gia tăng.

Lớp vỏ đóng một vai trò quan trọng trong việc giảm thiểu phát xạ từ bề mặt và tăng cường hiệu suất huỳnh quang của các chấm lượng tử. Điều quan trọng là kiểm soát bề dày của lớp vỏ trong quá trình chế tạo các chấm lượng tử cấu trúc lõi/vỏ. Theo quan điểm của chúng tôi, để đạt được phát xạ ổn định, việc chế tạo các chấm lượng tử cần được tiến hành ở nhiệt độ đủ cao.

b. Ảnh hưởng của nồng độ citrate đến sự phát xạ của các chấm lượng tử CdSe/CdS

Hình 3.24 trình bày phổ phát xạ quang huỳnh quang của các chấm lượng tử cdse được tạo ra với sự thay đổi tỷ lệ mol của chất citrate, khi quá trình chế tạo diễn ra ở nhiệt độ 45°C. Phổ phát xạ quang huỳnh quang được ghi lại dưới ánh sáng kích thích có bước sóng 480 nm ở nhiệt độ phòng. Các cực đại phát xạ được quan sát tại các bước sóng lần lượt là 614 nm, 587 nm và 568 nm tương ứng với các tỷ lệ mol Cd:Se:citrate là 4:1:10; 4:1:20 và 4:1:30.

Từ phổ phát xạ quang huỳnh quang, có thể thấy rằng khi lượng citrate tăng lên, đỉnh huỳnh quang dịch về phía sóng ngắn, tương ứng với việc kích thước hạt CdSe giảm nhỏ đi. Điều này cũng phản ánh trong kết quả đo phổ hấp thụ, khi bờ hấp thụ dịch chuyển về phía năng lượng cao hơn, tương ứng với việc vùng cấm hiệu dụng mở rộng ra (hoặc kích thước hạt giảm nhỏ hơn).

Kết quả cũng chỉ ra rằng, với mẫu có lượng citrate ít, phổ huỳnh quang xuất hiện phát xạ ở bước sóng dài là phát xạ bề mặt của hạt nano CdSe. Điều này có thể được giải thích do nồng độ chất bẫy ít không đủ để bảo vệ bề mặt các hạt nano CdSe, dẫn đến sự tạo ra các trạng thái bề mặt và phát xạ ở phía sóng dài.

Với mẫu có lượng citrate lớn nhất, cũng quan sát thấy một số đỉnh nhỏ (có thể coi là nhiễu) ở phía sóng dài. Sự hiện diện của các đỉnh nhỏ này có thể được giải thích bằng sự mất cân bằng điện tích trên bề mặt của các hạt nano khi lượng citrate lớn. Phổ huỳnh quang cho thấy, với tỷ lệ mol Cd:Se:citrate là 4:1:20, cường độ huỳnh quang đạt lớn nhất.

Hình 3.25 trình bày phổ huỳnh quang của các mẫu chấm lượng tử CdSe/CdS, trong đó tỷ lệ mol của chất citrate được biến đổi trong điều kiện chế tạo cố định ở 45 °C. Phổ huỳnh quang này được ghi lại dưới ánh sáng kích thích có bước sóng 480 nm ở nhiệt độ phòng. Các đỉnh phát xạ tương ứng được quan sát tại các bước sóng lần lượt là 619 nm, 589 nm và 569 nm, tương ứng với các tỷ lệ mol Cd:Se:citrate là 4:1:10; 4:1:20 và 4:1:30.



Hình 3.24. 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 3.25. 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

So sánh với các mẫu hạt nano CdSe tương ứng chưa được bọc lớp CdS, phổ huỳnh quang của các chấm lượng tử CdSe/CdS hầu như không thay đổi nhiều. Mặc dù vậy, các đỉnh này vẫn có một sự dịch về phía sóng dài nhỏ, từ một đến vài nm. Sự dịch này có thể được giải thích bằng các hiệu ứng như giữ lại lượng tử đối với các electron và các ứng suất nội như đã được trình bày trong các nghiên cứu trước đó. Sự dịch nhỏ của các đỉnh phổ huỳnh quang của các chấm lượng tử CdSe/CdS cho thấy sự lệch mạng của lớp vỏ bán dẫn CdS và lõi CdSe không đáng kể. Điều này cũng được ghi nhận khi quan sát các giản đồ nhiễu xạ tia X.

Phổ phát xạ huỳnh quang trong hình 3.25 cũng cho thấy phát xạ của các trạng thái bề mặt ở phía sóng dài của các chấm lượng tử CdSe/CdS giảm đáng kể so với các hạt nano CdSe chưa được bọc CdS. Điều này cũng làm tăng cường phát xạ nội tại của các hạt nano. Độ rộng của các phổ huỳnh quang này được tính từ phổ chuẩn hóa với cùng cường độ phát xạ bằng 1, và được trình bày chi tiết trong bảng 3.5

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
A	4:1:10	1	619	41	Đỏ-cam
В	4:1:20	2	589	43	Vàng
C	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

Để đánh giá hiệu suất phát quang của các chấm lượng tử CdSe/CdS, nhóm nghiên cứu đã đánh giá hiệu suất lượng tử của các chấm lượng tử này bằng cách thực hiện so sánh cường độ huỳnh quang của các chấm lượng tử với chất màu chất màu Rhodamine 6G đã biết hiệu suất lượng tử ở cùng một bước sóng kích thích với cùng một độ hấp thụ tại bước sóng kích đó. Rhodamine 6G có hiệu suất phát xạ huỳnh quang trong môi trường nước là 0,95 dưới bước sóng kích thích 480 nm. Để so sánh với hiệu suất lượng tử của các hạt nano CdSe/CdS đã chế tạo, các dung dịch chấm lượng tử có cùng độ hấp thụ với Rhodamine 6G ở bước sóng 480 nm đã được tiến hành đo phổ huỳnh quang; sau đó so sánh cường độ huỳnh quang của các chấm lượng tử với chất màu Rhodamine 6G dưới sự kích thích của bước sóng 480 nm để đánh giá Bảng 3.6 trình bày kết quả khảo sát hiệu suất lượng tử của các mẫu chấm lượng tử CdSe/CdS so sánh với chất màu Rhodamine 6G. Bảng 3.3 cho thấy, hiệu suất lượng tử tương ứng với các mẫu chấm lượng tử CdSe/CdS theo các tỷ lệ w = 1, 2 và 3 lần lượt là 55%, 65%, và 24%. Kết quả thu được về hiệu suất lượng tử của các mẫu là khá tốt và thấy rằng mẫu được 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. Do đó mẫu chấm lượng tử này được chọn để bọc silica cho các nghiên cứu trong chương 4.

Chất phát quang	Bước sóng phát xạ (nm)	Hiệu suất lượng tử
Rhodamine 6G	556	0.95
CdSe/CdS w = 1	619	0.55
CdSe/CdS w=2	589	0.65
CdSe/CdS w = 3	569	0.24

Bảng 3.6. Hiệu suất lượng tử của các chấm lượng tử CdSe/CdS tại bước sóng kích thích 480 nm

c. Ảnh hưởng của thời gian lưu trữ mẫu

Một trong những yêu cầu để đưa các chấm lượng tử vào ứng dụng trong đánh dấu sinh học là chúng phải có độ bền quang cao, có tính chất quang ổn định khi được bảo quản sau chế tạo. Đối với mẫu của chúng tôi, sau khi chế tạo và bảo quản trong môi trường không khí có ánh sáng tự nhiên chúng tôi nhận thấy có sự thay đổi tính chất quang theo thời gian lưu trữ.

Hình 3.26 so sánh phố huỳnh quang của các chấm lượng tử CdSe đo ngay khi tổng hợp và sau 10 ngày chế tạo dưới bước sóng kích thích 480 nm. Hình 2.36 cho thấy cường độ phát xạ huỳnh quang của các chấm lượng tử CdSe được bảo quản 10 ngày sau khi tổng hợp có xu hướng tăng so với cường độ huỳnh quang của mẫu đo ngay sau khi chế tạo và có sự dịch cực đại phát xạ huỳnh quang về phía sóng ngắn hơn. Với các mẫu chấm lượng tử CdSe bọc CdS (CdSe/CdS) cũng cho kết quả tương tự về sự tăng cường độ huỳnh quang sau một thời gian lưu trữ như vậy (hình 3.27).





Hình 3.26. Phổ huỳnh quang của mẫu chấm lượng tử CdSe w=1 đo ngay sau khi tổng hợp và sau10 ngày chế tạo

Hình 3.27. Phổ huỳnh quang của mẫu chấm lượng tử CdSe/CdS w=1 theo thời gian lưu trữ.

Theo GS Nguyễn Quang Liêm [29], trong thời gian bảo quản, các mẫu có tiếp xúc với ánh sáng tự nhiên trong đó có tia tử ngoại. Tia tử ngoại cung cấp năng lượng đủ lớn để bẻ gãy liên kết H^+ -OH⁻ của phân tử H₂O. Các ion H^+ và OH⁻ mới sinh ra sẽ trung hòa với ion Se²⁻ và Cd²⁺ như được mô tả như hình 3.28. Việc thụ động hóa các liên kết hở Se²⁻ và Cd²⁺ này đã làm tăng cường cường độ huỳnh quang của các chấm lượng tử.



Hình 3.28. Minh hoạ cơ chế thụ động bề mặt của chấm lượng tử: Các liên kết treo bị trung hoà

Mặc dù vậy, có thể thấy nếu để thời gian bảo quản quá dài thì huỳnh quang của các mẫu bị suy giảm (hình 3.27). Đó là do các phân tử citrate sau thời gian quá dài bị phân hủy thành acetone-1,3-dicarboxylate và CO₂ theo phương trình sau:

$$citrate \xrightarrow{hv} acetone -1, 3 - dicarboxylate + CO_2 + e^{-}$$
(3.1)

Khi đó làm cho vai trò chống kết đám của chúng bị suy giảm khiến cho các chấm lượng tử bị kết đám.

Sự dịch xanh của phổ huỳnh quang của các chấm lượng tử sau một thời gian bảo quản có thể được giải thích bằng sự thay đổi trong trạng thái điện tích bề mặt và điện trường hiệu dụng tổng hợp đặt trên các chuyển dời điện tử, nhằm tăng năng lượng của các mức này [29]. Ngoài ra, sự dịch này có thể phần nào được giải thích bằng sự "ăn mòn" của các chấm lượng tử, như được Ying Wuang [103] mô tả. Trong quá trình bảo quản trong môi trường bình thường, các chấm lượng tử CdSe/CdS có thể bị ăn mòn bởi oxi, dẫn đến giảm kích thước của các chấm lượng tử CdSe và phát xạ của chúng có đỉnh huỳnh quang dịch về phía bước sóng ngắn. Sự "ăn mòn" có thể xảy ra như sau: với các mẫu chấm lượng tử CdSe chưa được bọc vỏ, sự ăn mòn xảy ra theo phương trình 3.2.

$$CdSe + O_2 \xrightarrow{h\nu} Cd^{2+} + SeO_2$$
 (3.2)

Còn đối với các chấm lượng tử CdSe/CdS thì lớp vỏ CdS sẽ bị ăn mòn trước theo phương trình:

$$CdS + O_2 \xrightarrow{h\nu} Cd^{2+} + SO_2$$
 (3.3)

Đối với một số mẫu khác có cùng tỉ lệ w=1 chúng tôi cũng nhận thấy rõ ràng hơn sự dịch đỉnh huỳnh quang về phía bước sóng ngắn sau thời gian bảo quản (hình 3.29).

Như vậy thời gian và điều kiện bảo quản là một trong những yếu tố ảnh hưởng đến tính chất quang của các chấm lượng tử CdSe và CdSe/CdS.



Hình 3.29. Phổ huỳnh quang của mẫu chấm lượng tử CdSe /CdS w=1 theo thời gian bảo quản

d. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến sự phát xạ của các chấm lượng tử CdSe.

Kết quả phổ hấp thụ ở phần trên đã chỉ ra rằng kích thước của các hạt CdSe lõi tăng theo thời gian chế tạo. Vì tính chất quang của các chấm lượng tử phụ thuộc vào kích thước của chúng, phổ huỳnh quang có đỉnh phát xạ thay đổi tùy thuộc vào thời gian chế tạo mẫu.

Hình 3.30 trình bày phổ huỳnh quang chuẩn hoá của các chấm lượng tử lõi CdSe với tỷ lệ w = 1 và thời gian nuôi mẫu 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 vệ bằng việc bọc thêm lớp vỏ CdS.



Hình 3.30. Phổ huỳnh quang của các chấm lượng tử CdSe w=1 theo thời gian chế tạo khác nhau, bước sóng kích thích 470 nm

Như đã đề cập ở trên, độ dày của lớp vỏ CdS có ảnh hưởng đáng kế đên phản xạ của các chấm lượng tử CdSe. Ở các mẫu được chế tạo ở nhiệt độ thấp, độ dày của lớp vỏ phụ thuộc vào thời gian nuôi vỏ. Do đó, phát xạ huỳnh quang của các mẫu này sẽ thay đổi theo thời gian nuôi vỏ (xem hình 3.21). Trong khi đó, đối với các mẫu chế tạo ở nhiệt độ cao, thì thay đổi độ dày của lớp vỏ không gây ra sự biến đổi đáng kể trong đỉnh huỳnh quang khi thời gian nuôi vỏ biến đổi (xem hình 3.22). Mặc dù vậy, điều quan trọng cần lưu ý là cả ở cả hai điều kiện chế tạo (4°C và 90°C), cường độ của phát xạ huỳnh quang tăng khi thời gian nuôi vỏ tăng, các liên kết bề mặt được thụ động hóa nhiều hơn, từ đó giảm thiểu phát xạ từ bề mặt và dẫn tới việc tăng cường độ của phát xạ huỳnh quang.

Các kết quả thu được đã làm rõ rằng thời gian nuôi mẫu của lõi CdSe đóng vai trò quan trọng trong việc xác định bước sóng phát xạ từ các chấm lượng tử, bởi vì thời gian nuôi mẫu ảnh hưởng đến kích thước của chúng. Mặt khác, thời gian nuôi lớp vỏ CdS cũng góp phần vào việc tăng cường phát xạ huỳnh quang từ các chấm lượng tử. Ngoài ra, ở nhiệt độ chế tạo thấp, thời gian nuôi lớp vỏ CdS cũng có ảnh hưởng đến bước sóng của phát xạ từ các chấm lượng tử.

Như vậy thời gian chế tạo mẫu là một trong những thông số rất quan trọng ảnh hưởng tới tính chất quang của các chấm lượng tử.

e. Ảnh hưởng của nhiệt độ chế tạo đến tính chất quang của các chấm lượng tử

Việc chế tạo các chấm lượng tử trong điều kiện nhiệt độ thấp trong môi trường nước gặp khó khăn, đó là tại các nhiệt độ thấp, quá trình kết tinh của các vật liệu bán dẫn trở nên khó khăn hơn. Mặc dù vậy, việc chế tạo các chấm lượng tử trong môi truòng nước ở nhiệt độ thấp mang lại những lợi ích quan trọng, trước hết, đó là sự an toàn và ít độc hại hơn. Thêm nữa, nó giúp chúng ta có cơ hội khảo sát sâu hơn về quá trình hình thành và các yếu tố ảnh hưởng đến tính chất quang trong quá trình chế tạo và bảo quản mẫu. Do đó, ngoài việc thử nghiệm chế tạo mẫu ở nhiệt độ cao, chúng tôi đã tiến hành chế tạo các chấm lượng tử CdSe và CdSe/CdS ở nhiệt độ thấp (4°C). Kết quả của các mẫu chế tạo ở nhiệt độ thấp sẽ được đối chiếu và so sánh với tính chất quang của các mẫu tương tự được chế tạo ở nhiệt độ cao.

Hình 3.31 trình bày phổ hấp thụ quang học của hai mẫu chấm lượng tử CdSe/CdS chế tạo ở nhiệt độ 4°C và 75°C, các điều kiện khác được chuẩn bị giống hệt nhau với tỷ lệ w = 2. Có thể thấy bờ hấp thụ của các mẫu 4°C rõ nét hơn bờ hấp thụ mẫu ở nhiệt độ 75°C. Điều này cho thấy các chấm lượng tử ở trong mẫu chế tạo ở 4°C đồng đều hơn. Ngoài ra bờ hấp thụ của mẫu ở 4°C dịch về phía sóng ngắn nhiều hơn hẳn so với mẫu ở nhiệt độ 75°C, cho thấy các chấm lượng tử trong mẫu này có kích thước nhỏ hơn. Theo chúng tôi, đó là do khi ở nhiệt độ thấp tốc độ phản ứng diễn ra chậm nên sự hình thành các hạt chậm hơn dẫn đến kích thước hạt bé hơn. Còn ở nhiệt độ cao hơn (75°C) tốc độ phản ứng xảy ra nhanh hơn các hạt tạo thành nhanh hơn có kích thước lớn hơn.



Hình 3.31 Phổ hấp thụ quang học của mẫu chấm lượng tử CdSe/CdS w=2 tổng hợp ở nhiệt độ 4°C và 75°C

Do kích thước của các chấm lượng tử chế tạo ở nhiệt độ thấp khác với kích thước các chấm lượng tử chế tạo ở nhiệt độ cao nên phát xạ của hai mẫu cũng khác nhau, cả về cường độ và vị trí đỉnh huỳnh quang. Hình 3.32 trình bày phổ phát xạ quang huỳnh quang của hai mẫu chấm lượng tử chế tạo ở nhiệt độ 4°C và 75°C tương ứng.

Hình 3.32 cho thấy, đỉnh huỳnh quang của mẫu ở nhiệt độ thấp dịch hẳn về phía sóng ngắn so với mẫu ở nhiệt độ cao. Phổ huỳnh quang của mẫu ở nhiệt độ thấp có dạng đối xứng Gauss và phát xạ bề mặt gần như bị hạn chế. Mặc dù vậy, cường độ huỳnh quang của mẫu này lại thấp hơn nhiều so với mẫu ở nhiệt độ cao. Như vậy, nhiệt độ cho quá trình tổng hợp đóng vai trò quan trọng trong việc ảnh hưởng đến kích thước và tính chất quang của các chấm lượng tử CdSe. Mặc dù vậy, việc lựa chọn nhiệt độ chế tạo tối ưu vẫn cần được thực hiện qua những nghiên cứu tiếp theo.



Hình 3.32. Phố huỳnh quang của chấm lượng tử CdSe/CdS w=2 tổng hợp ở nhiệt độ 4°C và 75°C



Hình 3.33. Phổ huỳnh quang chuẩn hóa của chấm lượng tử CdSe/CdS w=2 tổng hợp ở nhiệt độ 4°C và 75°C

3.2.2.3. Động học phát quang của các chấm lượng tử CdSe và CdSe/CdS

Để tìm hiểu chi tiết hơn về quá trình chuyển dời phát quang và sự tương tác giữa các hạt mang điện sinh ra do kích thích quang, chúng tôi đã thực hiện đo phổ huỳnh quang phân giải thời gian trên các mẫu có thời gian chế tạo khác nhau. Từ các đường cong huỳnh quang tắt dần, chúng ta có thể suy ra thời gian sống phát quang, một tính chất quang học quan trọng liên quan đến hiệu suất lượng tử của các chất phát quang của vật liệu.

Trong kỹ thuật, đường cong huỳnh quang tắt dần (đường phân rã huỳnh quang) của các chấm lượng tử thường được làm khớp với sự chồng chập nhiều hàm mũ (multi-exponential), nó tương đương với các quá trình tái hợp hồi phục khác nhau xảy ra trong chấm lượng tử. Các quá trình này có thể được giải thích bởi các yếu tố sau: i) Mỗi thành phần trong một tập hợp chấm lượng tử có thời gian sống theo hàm mũ riêng của nó, dẫn đến phân bố tốc độ tắt dần theo nhiều hàm mũ; ii) Quá trình tắt dần huỳnh quang là phức tạp đối với mỗi cá thể chấm lượng tử, do đó động học tắt dần của chúng thường tuân theo nhiều hàm mũ; iii) Thời gian sống của mỗi thành phần có thể được mô tả bằng hàm mũ tại một thời điểm cụ thể, nhưng nó thay đổi theo thời gian, tạo ra sự tắt dần theo nhiều hàm mũ.

Đường cong phân rã huỳnh quang của các mẫu chấm lượng tử CdSe/CdS với cùng thời gian nuôi lớp vỏ là 10 giờ, và thời gian nuôi lõi khác nhau là 1 giờ, 5 giờ và 9 giờ được trình bày lần lượt trên các hình 3.34, 3.35 và 3.36.

Các đường cong phân rã huỳnh quang đều thể hiện sự phân bố kích thước của các chấm lượng tử trong mẫu, cũng như có thể phản ánh sự đóng góp của các quá trình phát xạ khác nhau từ các chấm lượng tử có cùng kích thước. Từ các đường cong này, chúng tôi có thể suy ra thời gian sống phát quang của các chấm lượng tử CdSe trong mẫu.

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 tương ứng với các mẫu có thời nuôi lõi 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.





100 125 150 175 200

25

50 75 Thời gian (ns)

Ó

Hình 3.37 và 3.38 trình bày đường cong phân phân rã huỳnh quang của các chấm lượng tử CdSe/CdS, với cùng thời gian nuôi lõi (1 giờ) nhưng thời gian nuôi vỏ khác nhau (5 phút và 5 giờ). Kết quả cho thấy thời gian sống phát quang của các mẫu có thời gian nuôi vỏ dài hơn (5 giờ) lớn hơn (30,66 ns) so với thời gian sống phát quang của mẫu có thời gian nuôi vỏ ngắn hơn (30,21 ns). điều này cho thấy rằng thời gian nuôi vỏ kéo dài cũng đóng góp vào việc tăng chất lượng của các chấm lượng tử. Đây là một phát hiện phù hợp với các kết quả từ phổ huỳnh quang đã được trình bày trước đó.





Hình 3.37. Đường cong phân rã huỳnh quang của chấm lượng tử CdSe1h/CdS5h

Hình 3.38. Đường cong phân rã huỳnh quang của chấm lượng tử CdSe1h/CdS5p

82

3.3. Kết quả tổng hợp và nghiên cứu tính chất quang của các chấm lượng tử CdS/ZnS

Một trong những khía cạnh quan trọng trong mục tiêu nghiên cứu của luận án là việc tổng hợp các hạt nano chấm lượng tử CdS/ZnS phân tán trong dung dịch nước, sử dụng citrate làm chất bẫy bề mặt. Điều này đem lại một thách thức đáng kể, vì vật liệu ZnS thường hình thành ở nhiệt độ cao, trong khi quá trình chế tạo trong môi trường nước yêu cầu nhiệt độ khống chế dưới 100°C. Luận án đã lần đầu tiên thực hiện chế tạo các mẫu chấm lượng tử CdS/ZnS trực tiếp trong dung dịch nước. Các mẫu dung dịch chấm lượng tử CdS/ZnS trực tiếp trong dung dịch nước. Các mẫu dung dịch chấm lượng tử CdS/CdS, do đặc tính của vật liệu ZnS. Kích thước của các chấm lượng tử CdS lõi có thể điều chỉnh bằng cách thay đổi tỷ lệ w, với các thông số về lượng chất chế tạo được trình bày trong bảng 3.2. Thực nghiệm nghiên cứu của luận án đã tiến hành chế tạo chấm lượng tử CdS/ZnS với các giá trị w bằng 2 và 5, tạo ra các mẫu với màu phát xạ huỳnh quang trong vùng ánh sáng xanh lục - xanh lam.

3.3.1. Đặc điểm nhìn thấy và hình thái của các chấm lượng tử

Hình 3.39 trình bày ảnh của các mẫu dung dịch chấm lượng tử CdS/ZnS phân tán trong nước dưới ánh sáng của đèn tử ngoại, phát xạ huỳnh quang trong vùng xanh. Trong khi đó, hình 3.40 là ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM), cho thấy các hạt nano này phân tán khá đồng đều 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. Kích thước của các hạt này, dựa trên quan sát qua ảnh TEM, được ước tính trong khoảng từ 3 đến 5 nm.



Hình 2.39. Ảnh dung dịch chấm lượng tử CdS/ZnS theo lượng citrate phản ứng dưới ánh sáng đèn tử ngoại, cho phát xạ các màu xanh lục (ảnh trái: w = 2) và xanh lam (ảnh phải: w = 5)



Print Mag: 208000x @ 51 mm 20 rum Hình 3.40. Ảnh TEM các chấm lượng tử CdS/ZnS w = 5



Hình 3.41. 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 được trình bày trên hình 3.41. Trong trường hợp các chấm lượng tử CdS/ZnS được chế tạo trong dung môi nước/citrate, kết quả nhiễu xạ tia X chỉ ra rằng 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.

3.3.2. Phổ hấp thụ quang học của các chấm lượng tử CdS và CdS/ZnS

Đối với các mẫu chấm lượng tử CdS chế tạo trong nước không có lớp vỏ bọc ZnS, phổ hấp thụ quang học cho kết quả không quan sát được bờ hấp thụ của mẫu. Dạng phổ hấp thụ là một đường với nhiều đỉnh chồng chập kéo dài từ 350 đến 700 nm, nền hấp thụ dâng cao thậm chí trong khoảng từ 500 đến 700 nm (500 nm là bước sóng tương ứng với bờ hấp thụ của bán dẫn CdS khối). Kết quả này cho thấy các hạt nano CdS chưa được hình thành hoàn hảo. Theo chúng tôi, có thể nhiều hạt chưa tạo thành cấu trúc tinh thể, vẫn còn ở dạng vô định hình hoặc tạo thành các đám vô định hình. Kết quả đo phổ hấp thụ quang học của các mẫu chấm lượng tử CdS lõi không được trình bày ở đây.

Các hạt nano chấm lượng tử CdS sau khi được bọc thêm lớp vỏ bọc ZnS thì đã có thể quan sát được bờ hấp thụ. Điều này chứng tỏ việc tạo thêm lớp vỏ bọc ZnS

làm bề mặt các hạt CdS hoàn hảo hơn. Hình 3.42 và 3.43 lần lượt trình bày phổ hấp thụ quang học của các chấm lượng tử CdS/ZnS được chế tạo với tỷ lệ w = 2 và w = 5, với thời gian nuôi các hạt CdS lõi là 5 giờ, thời gian nuôi lớp vỏ là 5 giờ. Hai phổ hấp thụ này cho thấy hình dạng dốc, thậm chí tại vị trí bờ hấp thụ của bán dẫn CdS khối (tại bước sóng ~500 nm) phổ hấp thụ cũng có dạng dốc. Tuy nhiên dạng phổ hấp thụ quang học của các hạt nano CdS/ZnS quan sát thấy đã giống với dạng phổ hấp thụ thường có của các chấm lượng tử . Kết quả này cho thấy mẫu chế tạo được có thể còn nhiều lượng chất chưa phản ứng hết hoặc các hạt nano chế tạo được chưa hoàn hảo, phân bố kích thước hưa đều hoặc các hạt có thể còn bị dính vào nhau.

Từ hai phổ hấp thụ trên hình 3.42 và 3.43, chúng ta cũng có thể xác định được vị trí bờ hấp thụ của các chấm lượng tử CdS/ZnS tương tự như cách xác định bờ hấp thụ của các chấm lượng tử ZnS trong chương 2. Cụ thể, các vị trí này là ~ 447 nm (đối với w = 2) và ~ 435 nm (đối với w = 5). Đáng chú ý, cả hai giá trị bờ hấp thụ này đều dịch nhiều về phía sóng xanh so với bờ hấp thụ của bán dẫn CdS khối ($\lambda_{CdS khối}$ ~500 nm). Sự dịch này tới phía sóng xanh của các bờ hấp thụ cho thấy rằng các hạt nano CdS nằm trong chế độ giảm giữ lượng tử mạnh.

Do hiện tượng giảm giữ lượng tử, các tinh thể nano chấm lượng tử có độ rộng vùng cấm hiệu dụng mở rộng so với bán dẫn khối cùng thành phần, và độ rộng vùng cấm của các tinh thể nano tăng khi kích thước của hạt giảm. Phổ hấp thụ quang học ở đây cũng cho thấy rằng, khi tỉ lệ w tăng lên, bờ hấp thụ của các chấm lượng tử CdS/ZnS dịch nhiều về phía sóng ngắn hơn so với bờ hấp thụ của bán dẫn CdS khối, điều này tương ứng với việc kích thước của các hạt nano chấm lượng tử CdS càng nhỏ.





Hình 3.42. Phổ hấp thụ của các chấm lượng tử CdS/ZnS tổng hợp với tỉ lệ w=2

Hình 3.43. Phổ hấp thụ của các chấm lượng tử CdS/ZnS tổng hợp với tỉ lệ w=5

Từ các phổ hấp thụ này, kích thước của các chấm lượng tử CdS lõi cũng được ước tính theo công thức Kaynuma như đối với các chấm lượng tử CdSe.

$$E_{g_{QD}} = E_g + \pi^2 \left(\frac{a_B}{a}\right) R_y^* - 1,786 \frac{e^2}{\varepsilon a} - 0,248 R_y^*$$

Trong đó, E_{gQD} là năng lượng của đỉnh hấp thụ thứ nhất hoặc bờ hấp thụ, E_g là độ rộng vùng cấm của bán dẫn khối, R_y^* là năng lượng Rydberg exciton, a_B là bán kính Bohr exciton, a là bán kính của hạt nano. Đối với các hạt nano CdS chúng ta sử dụng các số liệu sau:

 $a_{\rm B} = 3,1 \text{ nm};$

Độ rộng vùng cấm của bán dẫn khối CdS: $E_g = 2,5 \text{ eV}$

Hằng số điện môi: $\varepsilon = 9,4$

Khối lượng hiệu dụng của electronvà lỗ trống: $m_e^* = 0.21 m_o$; $m_h^* = 0.68 m_o$

Khối lượng của electrontự do: $m_0 = 9,1.10^{-31}$ kg

Năng lượng Rydberg: $R_y^* = \frac{e^2}{2\epsilon a_B} = 0.0246 \text{ eV}$

Kích thước của các lõi CdS được đánh giá theo bảng 2.6.

Bảng 3.6. Bán kính lõi CdS của các chấm lượng tử CdS/ZnS với các tỉ lệ w khác nhau

	Dà hấn thu	Ước tính độ rộng vùng cấm	Bán kính a	
Tỷ lệ w	во пар спџ	hid của chấm lượng tử CdS	của hạt CdS	
	(nm)	(eV)	(nm)	
2	447	2,8	2,9	
5	435	2,9	2,5	

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

Tính chất phát xạ của các chấm lượng tử CdS và CdS/ZnS được nghiên cứu qua các phổ phát xạ huỳnh quang của dung dịch các chấm lượng tử này dưới bước sóng kích thích 310 nm của đèn Xenon.

Hình 3.44 và 3.45 trình bày phổ phát xạ quang huỳnh quang của các chấm lượng tử CdS và CdS/ZnS được tổng hợp với tỷ lệ w = 2 trong cùng điều kiện. Cả hai phổ này đều có các cực đại phát xạ ở bước sóng khoảng \sim 470 nm và \sim 485 nm. Đây là sự phát xạ của các hạt nano CdS, và được dịch về phía sóng ngắn khá nhiều so với bờ hấp thụ của bán dẫn CdS khối.

Sự phát xạ ở 485 nm của mẫu CdS/ZnS chủ yếu là do các lõi chấm lượng tử CdS, không phải của vỏ ZnS. Điều này được giải thích bởi bán dẫn ZnS có độ rộng

vùng cấm ở nhiệt độ phòng không tương ứng với bước sóng 485 nm, mà nằm trong vùng tử quang UV. Phát xạ của các hạt nano CdS bị dịch về phía sóng dài (dịch về phía đỏ) khi có sự thêm vào lớp vỏ bán dẫn ZnS, có thể giải thích bằng sự mất mát electrondo xuyên ngầm exciton từ lõi CdS sang vỏ ZnS hoặc theo hiệu ứng kích thước, giam giữ lượng tử, giam giữ electron và các ứng suất bên trong tương tự như các chấm lượng tử CdSe/CdS.





Trên phổ huỳnh quang hình 3.44 còn quan sát thấy 2 cực đại phát xạ ở ~ 357 nm và 401 nm. Các cực đại này xuất hiện có thể do các hạt CdS có kích thước nhỏ hơn hay nói cách khác, kích thước các hạt trong mẫu không đồng đều.

Phổ huỳnh quang của các chấm lượng tử CdS/ZnS có cường độ tương đối cao hơn khoảng hai lần so với phổ của các chấm lượng tử CdS không có lớp vỏ ZnS, cho thấy vai trò của lớp vỏ bọc trong việc thụ động hóa bề mặt. Mặc dù vậy, mặc dù cường độ phát xạ đã được cải thiện, nhưng vẫn chưa đạt được mức độ cao như mong muốn. Ngoài ra, các phát xạ bề mặt của các chấm lượng tử CdS/ZnS vẫn còn được quan sát thấy, cho thấy việc nghiên cứu và tối ưu hóa cần tiếp tục được thực hiện để sản xuất các mẫu chất lượng cao hơn.

Hình 3.46 và 3.47 mô tả phổ huỳnh quang của các chấm lượng tử CdS và CdS/ZnS được chế tạo với tỷ lệ w = 5 trong cùng điều kiện. Hai phổ này tương tự như trường hợp của các chấm lượng tử CdS và CdS/ZnS với tỷ lệ w = 2 như đã trình bày ở phần trước. Mặc dù vậy, kích thước hạt CdS trong mẫu không đồng đều, với sự xuất hiện của một cực đại phát xạ với cường độ thấp hơn tại 400 nm bên

cạnh cực đại phát xạ chính ở 456 nm của các chấm lượng tử CdS. Điều này cho thấy rằng quá trình bọc vỏ ZnS cho các hạt nano CdS vẫn chưa đạt được sự hoàn hảo. Phổ phát xạ của hạt nano chấm lượng tử CdS/ZnS chế tạo với tỷ lệ w = 5 cũng bị dịch về phía đỏ so với các chấm lượng tử CdS không có lớp vỏ ZnS trong cùng điều kiện.





Hình 3.46. Phổ huỳnh quang của cácHình 3.47. Phổ huỳnh quangcủa các chấmchấm lượng tử CdS tổng hợp với tỉ lệ w=5lượng tử CdS/ZnS tổng hợp với tỉ lệ w=5

Từ các kết quả nghiên cứu trên, chúng ta nhận thấy rằng quá trình bọc vỏ ZnS cho các hạt nano CdS khá khó khăn so với việc chế tạo các chấm lượng tử CdSe/CdS trong môi trường nước. Nguyên nhân có thể không chỉ phụ thuộc vào bản chất vật liệu mà còn có thể là do sự lệch mạng giữa bán dẫn ZnS và bán dẫn CdS lớn hơn nhiều so với sự lệch mạng giữa bán dẫn CdS và bán dẫn CdSe. Điều này đòi hỏi nhiều nghiên cứu hơn trong việc chế tạo các hạt nano CdS/ZnS phân tán trong môi trường nước để tạo ra các hệ chấm lượng tử chất lượng tốt.

Tương tự như việc chế tạo các hạt nano CdSe và CdSe/CdS, phát xạ của các chấm lượng tử CdS và CdS/ZnS cũng phụ thuộc vào tỷ lệ w (hoặc nồng độ chất bẫy citrate). Hình 3.48 và 3.49 trình bày phổ huỳnh quang chuẩn hóa của các hạt nano CdS và CdS/ZnS với các tỷ lệ w là 2 và 5. Các phổ này cho thấy rằng, khi tỷ lệ w tăng (nồng độ citrate tăng), đỉnh phát xạ huỳnh quang bị dịch về phía sóng ngắn hơn, tức là kích thước hạt CdS càng nhỏ. Do đó, có thể điều khiển màu sắc của phát xạ dựa trên nồng độ chất bẫy citrate.

Mặc dù vậy, các kết quả cho thấy, cần có thêm nhiều nghiên cứu hơn nữa trong việc chế tạo các hạt nano chấm lượng tử CdS/ZnS phân tán trong môi trường nước để có các hệ chấm lượng tử chất lượng tốt.





Hình 3.48. Phổ huỳnh quang chuẩn hóa của các chấm lượng tử CdS tổng hợp với tỷ $l\hat{e} w = 2$ và w = 5

Hình 3.49. Phổ huỳnh quang chuẩn hóa của các chấm lượng tử CdS/ZnS tổng hợp với tỷ lệ w = 2 và w = 5

3.4. Kết luận

1. Đã chế tạo thành công các chấm lượng tử CdSe/CdS 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 CdSe/CdS, phát xạ huỳnh quang mạnh dưới ánh sáng đèn tử ngoại. Màu sắc của phát xạ phụ thuộc vào kích thước của hạt CdSe, kích thước này tăng theo thời gian nuôi tinh thể. Sau khi được bọc lớp vỏ CdS, kích thước lõi được giữ ổn định, cung cấp điều kiện tốt để điều chỉnh kích thước của hạt. Cường độ phát xạ huỳnh quang của các chấm lượng tử CdSe tăng mạnh sau khi được bọc lớp vỏ CdS.

Đã đưa ra giải thích cơ chế đỉnh phát xạ huỳnh quang của các mẫu chấm lượng tử CdSe/CdS dịch về phía sóng dài so với đỉnh phát xạ của các chấm lượng tử CdSe. Nhiệt độ chế tạo đóng vai trò quan trọng đối với tính chất quang của các chấm lượng tử CdSe, các mẫu chế tạo ở nhiệt độ thấp thể hiện độ đồng đều cao hơn so với các mẫu chế tạo ở nhiệt độ cao.

Trong điều kiện thường, các mẫu chấm lượng tử CdSe/CdS được 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. Các mẫu này được lựa chọn cho nghiên cứu bọc thêm lớp vỏ bọc silica.

Điều kiện bảo quản mẫu cũng ảnh hưởng rõ rệt đến tính chất quang của các chấm lượng tử. Việc bảo quản trong môi trường không khí bình thường và ánh sáng tự nhiên có thể dẫn đến dịch về phía sóng ngắn của đỉnh huỳnh quang và tăng cường cường độ huỳnh quang ban đầu, mặc dù nếu để thời gian quá lâu, cường độ huỳnh quang sẽ giảm. Thời gian lưu trữ cho chất lượng quang cao nhất là từ 3 tháng đến 1 năm.

89

Thời gian sống phát quang của các chấm lượng tử CdSe dao động từ 25 ns đến 30 ns, lớn hơn so với thời gian sống phát quang của các chất màu hữu cơ thông thường, thích hợp cho các ứng dụng đánh dấu huỳnh quang. Mặc dù vậy, cần thêm nhiều nghiên cứu hơn trong việc chế tạo và bảo quản các chấm lượng tử CdSe/CdS phân tán trong môi trường nước để tạo ra các hệ chất lượng tốt hơn.

2. Đã chế tạo thành công các chấm lượng tử CdS/ZnS phân tán trong nước bằng cách sử dụng chất bẫy citrate với hai tỷ lệ khác nhau: w = 2 và w = 5. Cường độ phát xạ huỳnh quang của các chấm lượng tử CdS/ZnS đã được cải thiện so với các hạt CdS không có vỏ bọc ZnS, mặc dù vẫn quan sát thấy sự phát xạ của các trạng thái bề mặt ở phía sóng dài, ngụ ý rằng các hạt nano CdS/ZnS chưa được chế tạo hoàn hảo.Kích thước của các chấm lượng tử CdS cũng bị ảnh hưởng bởi tỷ lệ w. Kết quả cho thấy, với giá trị w lớn (w = 5), kích thước của các hạt CdS chế tạo được nhỏ hơn, điều này dẫn đến sự dịch chuyển của bờ hấp thụ và đỉnh phát xạ về phía sóng ngắn. Trong khi đó, với giá trị w nhỏ (w = 2), kích thước của các hạt CdS lớn hơn, và bởi vậy, bờ hấp thụ và đỉnh phát xạ bị dịch chuyển về phía sóng dài hơn.

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 chất lượng tốt hơn.

Các kết quả nghiên cứu của chương 3 được công bố trong 4 công trình số 1,
 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 CHẤM LƯỢNG TỬ

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.

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

Phương pháp Stöber được sử dụng để tổng hợp lớp vỏ silica cho các chấm lượng tử để tạo thành các hạt nano silica chứa chấm lượng tử. Như đã trình bày trong chương 1, đây là phương pháp thuận tiện, sử dụng các hoá chất không đọc hại, có thể chế tạo trực tiếp các hạt nano silica trong nước hoặc cồn, dễ dàng phân tán chúng vào các dung dịch buffer (dung dịch đệm) cho các mục đích sử dụng khác nhau.

Các chấm lượng tử được sử dụng để bọc thêm lớp vỏ silica là các chấm lượng tử mà đề tài luận án đã thực hiện chế tạo. Các hệ chấm lượng tử này đều thuộc nhóm A^{II}B^{VI}, bao gồm CdSe/CdS và CdS/ZnS, như đã mô tả chi tiết trong chương 3. Mục tiêu của chúng tôi là tạo ra các hạt nano silica phát quang với các tâm phát quang là các chấm lượng tử, vừa tận dụng được các ưu điểm của chấm lượng tử, lại hạn chế được các nhược điểm của chúng khi chuings có thêm lớp vỏ bọc silica; từ đó có thể định hướng áp dụng trong các ứng dụng đánh dấu sinh học. Các hệ chấm lượng tử này đều có khả năng phát quang trong vùng nhìn thấy, phù hợp với nhiều nguồn kích laser trong các thí nghiệm. Điều này mở ra tiềm năng cho việc sử dụng chúng trong các ứng dụng đánh dấu và chúng không độc hại.

Các mẫu hạt nano silica chứa chấm lượng tử đã được chế tạo phân tán trong dung dịch nước hoặc cồn, và là các dung dịch đồng nhất. Kích thước của các hạt nano silica đã chế tạo trong phạm vi từ 70 đến 150 nm tùy thuộc vào điều kiện tổng hợp. Xét về tổng thể, chúng tôi đã quan sát thấy rằng các mẫu này đều có độ ổn định quang khá tốt trong một khoảng thời gian dài. Quá trình tổng hợp các hạt nano silica chứa các chấm lượng tử được thực hiện thông qua phương pháp stöber, trong đó lớp vỏ silica được bọc quanh các chấm lượng tử. Đề tài luận án nghiên cứu sử dụng hai hệ chấm lượng tử A^{II}B^{VI} bao gồm:

i. Các chấm lượng tử CdSe/CdS chế tạo trong môi trường nước, bề mặt là các phân tử citrate: phát xạ huỳnh quang ánh sáng vàng

ii. Các chấm lượng tử CdS/ZnS chế tạo trong môi trường nước, bề mặt là các phân tử citrate: phát xạ huỳnh quang ánh sáng xanh

Các hệ chấm lượng tử trên đều có nhóm chức carboxyl COO- trên bề mặt, tạo ra tính tích điện âm. Nghiên cứu đã chỉ ra rằng mạng nền silica tổng hợp thông qua phương pháp sol-gel cũng có tính tích điện âm [80]. Để đảm bảo các chấm lượng tử có thể được bọc vào mạng nền silica một cách hiệu quả, cần phải trung hòa điện tích bề mặt của chúng. Aminopropyl triethoxvsilane (APTES) được lựa chọn để làm chất trung hòa điện tích bề mặt của các chấm lượng tử trước khi chúng được đưa vào mạng nền silica. Sự lựa chọn này được chọn vì APTES không ảnh hưởng đến tính chất quang của các chấm lượng tử; hơn nữa, APTES không ảnh hưởng đến các quá trình thuỷ phân và ngưng tụ trong quá trình tổng hợp hạt nano silica...

Hóa chất được sử dụng để tổng hợp các hạt nano silica bao gồm các hợp chất được mua từ Sigma-Aldrich và Merck như sau:

- Tiền chất của silic: Tetraethyl orthosilicate (TEOS) -Si(OC₂H₅)₄;
- Aminopropyltriethoxysilane (APTES) (C₂H₅O)₃- Si- C₃H₆-NH₂ (> 98%);
- Ethanol C₂H₅OH,
- xúc tác cho phản ứng sol-gel: dung dịch NH4OH 28%,
- nước cất hai lần và nước khử ion
- Các hệ chấm lượng tử với phát xạ mong muốn đã chế tạo

Quy trình chế tạo được thực hiện theo ba bước:

Bước 1: Lấy một lượng dung dịch chấm lượng tử và APTES phân tán vào ethanol hỗn hợp được rung siêu âm trong trong vòng 5 – 10 phút ở nhiệt độ phòng.

- *Bước 2:* Nhỏ từ từ hỗn hợp này vào dung dịch ethanol đã cho một lượng TEOS đang khuấy từ, có thể điều khiển tốc độ nhỏ bằng phần mềm Labview

Bước 3: Cho vào hỗn hợp dung dịch nước cất và xúc tác NH4OH với lượng các chất tùy theo các thí nghiệm khảo sát.

Phản ứng sẽ cho sản phẩm cuối cùng là các hạt nano silica chứa các chấm lượng tử . Quy trình thí nghiệm chế tạo hạt nano silica chứa chấm lượng tử được thực hiện theo sơ đồ quy trình 4.1. Các mẫu sau khi được chế tạo cũng được làm sạch bằng cách li tâm trong cồn sử dụng túi dialysis với tốc độ 10000 vòng /phút. Sau ít nhất 5 lần rửa, hạt được phân tán trong môi trường pH khác nhau cho các mục tiêu nghiên cứu.



Hình 4.1. Sơ đồ quy trình tổng hợp hạt nano silica chứa chấm lượng tử băng phương pháp Stöber

4.1.1. Tổng hợp các hạt nano silica chứa các chấm lượng tử CdSe/CdS

Trong phạm vi của nghiên cứu trong luận án, các thí nghiệm đã chỉ ra rằng các mẫu chấm lượng tử CdSe/CdS được chế tạo với tỷ lệ w = 2 (Cd:Se:Citrate = 4:1:20) mang lại chất lượng quang cao nhất, độ bền quang cao và hiệu suất lượng tử lớn nhất. Do đó, hệ mẫu này được lựa chọn để tiến hành quá trình bọc vỏ silica. Hệ chấm lượng tử này phát xạ ánh sáng huỳnh quang trong vùng ánh sáng vàng. Nồng độ dung dịch chấm lượng tử được chuẩn bị ở mức khoảng ~ 10^{12} mL⁻¹. Quy trình chế tạo các hạt nano silica chứa các chấm lượng tử CdSe/CdS này được thực hiện như sau:

Dung dịch chứa chấm lượng tử CdSe/CdS và APTES được pha loãng trong 7ml dung dịch ethanol và sau đó được xử lý bằng cách rung siêu âm trong 5 phút ở nhiệt độ phòng. Sau đó, dung dịch hỗn hợp chứa chấm lượng tử và APTES được
chậm chậm thêm vào 8ml dung dịch ethanol đã được kết hợp với 150µl TEOS và đang được khuấy đều. Tiếp theo, dung dịch nước cất và xúc tác NH4OH được thêm vào theo tỷ lệ được chỉ định tùy theo từng thí nghiệm cụ thể. Quá trình phản ứng sẽ tạo ra sản phẩm cuối cùng là các hạt nano silica chứa các chấm lượng tử CdSe/CdS, được ghi nhận là CdSe/CdS/SiO₂. Các điều kiện khởi đầu của quá trình chế tạo các hạt nano CdSe/CdS/SiO₂ được điều chỉnh khác nhau trong các thí nghiệm, và sự biến đổi của các yếu tố như lượng xúc tác NH4OH, lượng tiền chất TEOS, lượng APTES, và lượng nước được ghi nhận và ghi nhận trong các bảng dữ liệu tương ứng: bảng 4.1, 4.2, 4.3, và 4.4

STT	Ethanol	TEOS	QDs	NH4O	APTES	H ₂ O
	(ml)	(µl)	CdSe/CdS (µl)	H (µl)	(µl)	(µl)
1	15	150	400	200	1.5	713
2	15	150	400	300	1.5	713
3	15	150	400	400	1.5	713

Bảng 4.1. Thí nghiệm chế tạo các hạt nano CdSe/CdS/SiO2 với lượng xúc tác thay đổi

Bảng 4.2. Thí nghiệm chế tạo các hạt nano CdSe/CdS/SiO2 với lượng TEOS thay đổi

STT	Ethanol	TEOS	QDs CdSe/CdS	NH4OH	APTES	H.O (ul)	
	(ml)	(µl)	(µl)	(µl)	(µl)	Π2Ο (μι)	
1	15	50	400	300	1.5	713	
2	15	100	400	300	1.5	713	
3	15	150	400	300	1.5	713	

Bảng 4.3. Thí nghiệm chế tạo các hạt nano CdSe/CdS/SiO2 với lượng APTES thay đổi

STT	Ethanol (ml)	TEOS (μl)	QDs CdSe/CdS (μl)	NH4OH (µl)	APTES (µl)	H ₂ O (μl)
1	15	150	400	300	0	713
2	15	150	400	300	1.5	713
3	15	150	400	300	3	713
4	15	150	400	300	6	713
5	15	150	400	300	9	713
6	15	150	400	300	12	713

STT	Ethanol	TEOS	QDs CdSe/CdS	NH ₄ OH	APTES	H ₂ O (μl)	
	(ml)	(µl)	(µl)	(µl)	(µl)		
1	15	150	400	300	1,5	613	
2	15	150	400	300	1,5	713	
3	15	150	400	300	1,5	813	
4	15	150	400	300	1,5	913	

Bảng 4.4. Thí nghiệm chế tạo các hạt nano CdSe/CdS/SiO₂ với lượng nước thay đổi

4.1.2. Tổng hợp các hạt nano silica chứa các chấm lượng tử CdS/ZnS

Mặc dù rất khó khăn để chế tạo trực tiếp hệ các chấm lượng tử CdS/ZnS trong môi trường nước ở nhiệt độ thấp; tuy nhiên lần đầu tiên chúng tôi đã chế tạo thành công các chấm lượng tử này phân tán trong nước (có thể gọi là "tan" trong nước) do vai trò của các phân tử citrate trên bề mặt các chấm lượng tử. Các chấm lượng tử CdS/ZnS phát xạ ánh sáng huỳnh quang trong vùng xanh, có thể sử dụng cho một số thí nghiệm truyền năng lượng.

Các chấm lượng tử CdS/ZnS được bọc thêm lớp vỏ silica thông qua phương pháp Stöber tương tự như các chấm lượng tử CdSe/CdS, tạo thành các hạt nano silica chứa các tâm phát quang là các chấm lượng tử, được gọi là các hạt nano CdS/ZnS/SiO₂. Quy trình chế tạo các hạt nano silica chứa các chấm lượng tử CdS/ZnS/SiO₂ được thực hiện theo cách tương tự như quy trình chế tạo các hạt nano CdSe/CdS/SiO₂ như được mô tả trên hình 4.1. Nồng độ của dung dịch chứa chấm lượng tử CdS/ZnS/SiO₂ được chế tạo với việc biến đổi lượng xúc tác, tương ứng với các tỷ lệ TEOS:Cd:NH₄OH khác nhau, lần lượt là 1,5:4:1; 1,5:4:3 và 1,5:4:4,5 (bảng 4.5), trong đó quy ước là tỷ lệ của Cd là tỷ lệ của thể tích dung dịch CdS/ZnS được dùng trong thí nghiệm.

STT	Ethanol	TEOS	QDs CdS/ZnS	NH ₄ OH	APTES	H ₂ O
	(ml)	(µl)	(µl)	(µl)	(µl)	(µl)
1	15	150	400	150	1.5	700
2	15	150	400	300	1.5	700
3	15	150	400	400	1.5	700

Bảng 4.5. Thí nghiệm chế tạo các hạt nano CdS/ZnS/SiO₂ với lượng xúc tác thay đổi

4.2. Kết quả nghiên cứu và tổng hợp các hạt nano CdSe/CdS/SiO2

Các mẫu hạt nano CdSe/CdS/SiO₂ thu 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 4.2 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.



Hình 4.2. 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)

Dựa trên việc thực hiện nhiều thí nghiệm khác nhau, các hạt nano silica được chế tạo chứa các chấm lượng tử CdSe/CdS với tỷ lệ Cd:Se:citrate = 4:1:20 (tương ứng với w = 2) thì cường độ phát xạ huỳnh quang là tốt nhất. Do đó, các điều kiện khảo sát với các hạt nano silica chứa chấm lượng tử CdSe/CdS sẽ thực hiện trên hệ mẫu chấm lượng tử CdSe/CdS được tổng hợp với tỷ lê w = 2.

4.2.1. Kích thước và hình thái

Để khảo sát kích thước và hình thái, các hạt nano silica chứa chấm lượng tử CdSe/CdS được tiến hành chụp ảnh TEM và TEM phân giải cao. Các hình ảnh TEM cho thấy rằng các hạt nano silica được chế tạo khá đồng nhất trong dung dịch và có hình dạng hình cầu (xem hình 4.3). Khi chúng được phóng to, ta có thể nhìn thấy rõ nhiều chấm lượng tử được phân bố rải rác bên trong một hạt SiO₂. Điều này cho thấy rằng, với phương pháp thực nghiệm đã được lựa chọn, việc đưa các chấm lượng tử vào trong các hạt nano silica đã thành công. Tiếp theo, các tính chất quang của các hạt nano CdSe/CdS/SiO₂ sẽ được khảo sát dưới các điều kiện chế tạo khác nhau.



Hình 4.3. Ảnh TEM các hạt nanosilica chứa chấm lượng tử CdSe/CdS (ảnh trái) và hình phóng to một hạt nano silica chứa chấm lượng tử (ảnh phải)

4.2.2. Biểu hiện quang học của các hạt nano CdSe/CdS/SiO2

Nhóm nghiên cứu đã tiến hành đo phố hấp thụ quang học của dung dịch hạt nano CdSe/CdS/SiO₂ và so sánh với phổ hấp thụ của dung dịch chấm lượng tử CdSe/CdS không được bọc silica với cùng nồng độ chấm lượng tử. Hình 4.4 trình bày các phổ hấp thụ của hai loại hạt nano này. Qua phổ hấp thụ, có thể nhận thấy rằng dạng của hai đường phổ không có sự khác biệt đáng kể và bề mặt hấp thụ là như nhau. Mặc dù vậy, độ hấp thụ của các hạt nano CdSe/CdS/SiO₂ lớn hơn so với độ hấp thụ các chấm lượng tử CdSe/CdS không được bọc silica. Sự tăng độ hấp thụ này là do có sự đóng góp từ lớp nền silica, làm tăng khả năng hấp thụ của dung dịch.

Qua quá trình thực nghiệm, quan sát thấy rằng khi các chấm lượng tử được bọc thêm lớp vỏ silica, huỳnh quang của chúng đạt cao nhất so với các chấm lượng tử CdSe/CdS không bọc silica, khoảng 30%. Hình 4.5 trình bày phổ phát xạ quang huỳnh quang của một mẫu các hạt nano CdSe/CdS/SiO so sánh với các chấm lượng tử CdSe/CdS không bọc silica với cùng nồng độ chấm lượng tử. Các mẫu hạt nano CdSe/CdS/SiO₂ khác có cường độ huỳnh quang đạt từ trên 50 đến trên 70% so với các chấm lượng tử CdSe/CdS không bọc silica, tùy thuộc vào điều kiện chế tạo. Đây là một kết quả đáng chú ý, bởi trong hầu hết các nghiên cứu chế tạo hạt nano silica chứa chấm lượng tử không bọc silica, trừ trường hợp của Ning Liu và Ping Yang (2013) [104] với lớp vỏ silica lai.

Có thể giải thích nguyên nhân khiến cho các mẫu hạt nano CdSe/CdS/SiO₂ có cường độ huỳnh quang thấp hơn các chấm lượng tử CdSe/CdS không bọc silica, đó có thể là do các chấm lượng tử không thể đi vào trong mạng nền silica và trong mạng nền có nhiều lỗ xốp, dẫn đến việc chấm lượng tử bị rời ra khỏi mạng nền khi phân tán vào môi trường, và mất mát trong quá trình ly tâm và làm sạch. Còn đối với các mẫu hạt nano CdSe/CdS /SiO₂ có cường độ huỳnh quang cao hơn các chấm lượng tử CdSe/CdS, có thể do lớp vỏ silica làm tăng độ thụ động hóa bề mặt các chấm lượng tử CdSe/CdS, do đó hạn chế các trạng thái bề mặt và tăng độ ổn định của chấm lượng tử trong môi trường.



Hình 4.4. Phổ hấp thụ quang học của các hạt nano silica chứa các chấm lượng tử CdSe/CdS và các chấm lượng tử CdSe/CdS không có vỏ silica với cùng nồng độ chấm lượng tử



Hình 4.5. Phổ huỳnh quang của các hạt nano silica chứa các chấm lượng tử CdSe/CdS và các chấm lượng tử CdSe/CdS không có vỏ silica với cùng nồng độ chấm lượng tử

Trong hình 4.5, đỉnh phổ huỳnh quang của các hạt nano CdSe/CdS/SiO₂ gần như không bị lệch so với các chấm lượng tử CdSe/CdS không có lớp vỏ silica, cho thấy việc bọc lớp vỏ silica không ảnh hưởng đến tính chất quang của các chấm lượng tử. Mặc dù vậy, để có thể đạt được hiệu ứng cường độ huỳnh quang tốt hơn khi thêm lớp vỏ silica, cần thực hiện nhiều nghiên cứu chi tiết hơn với các điều kiện thực nghiệm khác nhau.

Dạng phổ phát xạ huỳnh quang của các hạt nano CdSe/CdS/SiO₂ so với các chấm lượng tử CdSe/CdS gần như không đổi, tức là phát xạ của các hạt nano CdSe/CdS/SiO₂ chủ yếu là do phát xạ của các chấm lượng tử CdSe/CdS. Kết quả thực nghiệm cho thấy rằng các hạt nano silica được chế tạo trong cùng điều kiện mà không có chấm lượng tử thì không phát xạ huỳnh quang với cùng điều kiện kích thích.

4.2.3. Bán kính thủy động học, phân bố kích thước hạt, và biểu đồ thế zeta của các hạt nano CdSe/CdS/SiO₂

Để nghiên cứu sự phân bố kích thước và khả năng phân tán trong dung dịch của các hạt nano silica chứa chấm lượng tử, chúng tôi đã thực hiện đo bán kính thủy động học sử dụng phương pháp DLS và biểu đồ thế zeta. Trong hình 4.6, phổ phân bố kích thước của các hạt nano silica chứa chấm lượng tử CdSe/CdS được trình bày. Kết quả cho thấy có hai giá trị bán kính thủy động học, đó là 71,13 nm (chiếm 99,4%) và 328,1 nm (chiếm 0,6%). Điều này cho thấy kích thước của các hạt khá đồng đều và kết quả này khá tương đồng với kích thước thu được từ ảnh TEM.

Hình 4.7 trình bày kết quả đo biểu đồ thế zeta của các hạt nano CdSe/CdS/SiO₂ trong dung dịch. Biểu đồ thế zeta của các hạt nano CdSe/CdS/SiO₂ là -14.5mV, là giá trị cho thấy dung dịch các hạt nano CdSe/CdS/SiO₂ bắt đầu có tính ổn định và không bị kết đám (xem phụ lục về độ ổn định của các hạt trong dung dịch phụ thuộc vào thế zeta). So sánh kết quả đo biểu đồ thế zeta của hạt nano CdSe/CdS/SiO₂ với biểu đồ thế zeta của chấm lượng tử CdSe/CdS không được bọc silica (hình 4.8) thì độ phân tán của các hạt nano CdSe/CdS/SiO₂ được cải thiện tương đối tốt. Kết quả đo biểu đồ thế zeta của chấm lượng tử CdSe/CdS thu được 3 giá trị hiệu điện thế là -13,4mV (chiếm 62,1%), -59mV (chiếm 20,1%) cho thấy các chấm lượng tử rên có thể là không được bọc citrate kín hết bề mặt nên điện tích bề mặt không đồng nhất, phân tán không đều và bị kết đám. Do đó, việc bọc silica phủ kín các chấm lượng tử cải thiện độ ổn định của các hạt trong dung dịch, thuận lợi hơn cho việc phân tán trong các môi trường khác nhau, cũng như trong các ứng dụng về sinh học.



Hình 4.6. Phổ phân bố kích thước hạt của các hạt nano CdSe/CdS/SiO₂



Hình 4.7. Biểu đồ thế zeta của các hạt nanoCdSe/CdS/SiO₂



Hình 4.8. Biểu đồ thế zeta của các chấm lượng tử CdSe/CdS

4.2.4. Ảnh hưởng của các điều kiện tổng hợp lên đặc tính của các hạt nano CdSe/CdS/SiO₂

4.2.4.1. Ảnh hưởng xúc tác NH4OH

Lượng xúc tác NH4OH đóng vai trò quan trọng trong quá trình tổng hợp các hạt nano CdSe/CdS/SiO₂ bằng phương pháp Stöber, vì nó cung cấp nước cho phản ứng thủy phân và tạo môi trường có độ pH cao nhằm thúc đẩy quá trình ngưng tụ để tạo hạt. Các điều kiện lượng chất cho chế tạo hạt nano CdSe/CdS/SiO₂ đã được điều chỉnh bằng cách thay đổi lượng xúc tác NH4OH, như được mô tả trong bảng 4.1. Kết quả cho thấy rằng khi sử dụng lượng xúc tác là 300µl (trên 15 ml dung dịch tổng), các hạt nano CdSe/CdS/SiO₂ được tạo thành có hình dạng tròn đều và kích thước đồng đều nhất. Trong các thí nghiệm, sự biến đổi lượng xúc tác đã được thử nghiệm, và kết quả cho thấy các hạt nano có hình dạng tròn đều hơn khi sử dụng lượng xúc tác nano CdSe/CdS/SiO₂ được chế tạo với lượng xúc tác NH4OH là 300 µl (ảnh bên phải) và 400 µl (ảnh bên trái). Sự so sánh giữa hai hình ảnh này cho thấy rằng, với lượng xúc tác tác là 300µl, các hạt nano có hình dạng tròn đều hơn, nhấn mạnh vai trò của xúc tác trong quá trình phản ứng thủy phân và ngưng tụ.

100





Hình 4.9. Ảnh 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)

Hình 4.10 trình bày phổ hấp thụ quang học của dung dịch chứa các hạt nano CdSe/CdS /SiO₂ theo lượng xúc tác có mặt trong phản ứng. Phân tích phổ hấp thụ cho thấy rằng độ hấp thụ của các mẫu hạt nano CdSe/CdS/SiO₂ đều cao hơn so với các chấm lượng tử CdSe/CdS không có vỏ silica do sự đóng góp của nền silica vào độ hấp thụ. Mặc dù vậy, khi lượng xúc tác tăng, độ hấp thụ của các mẫu giảm đi. Điều này có thể được giải thích bởi việc khi lượng NH4OH thấp, các hạt silica chưa hình thành đồng đều và không phân tán, dẫn đến hiện tượng kết đám giữa các hạt, làm tăng đáng kể hiện tượng hấp thụ. Khi tăng lượng xúc tác lên, các hạt nano silica được hình thành một cách tốt hơn và phân tán đều hơn, dẫn đến sự giảm đáng kể trong hiện tượng hấp thụ so với các mẫu được chế tạo với lượng xúc tác ít hơn. Kết quả về phổ hấp thụ quang học của các hạt nano CdSe/CdS/SiO₂ theo lượng xúc tác cũng được xác nhận bởi thực nghiệm, đó là dung dịch các hạt nano CdSe/CdS/SiO₂ được chế tạo với lượng xúc tác lớn hơn thì hấp thụ ít hơn so với các mẫu được chế tạo với lượng xúc tác hạt nano CdSe/CdS/SiO₂ được chế tạo với lượng xúc tác lớn hơn thì hấp thụ ít hơn so với các mẫu được chế tạo với lượng xúc tác nhỏ hơn.

Kết quả đo phổ phát xạ huỳnh quang của các hạt nano CdSe/CdS/SiO₂ được tổng hợp với các lượng xúc tác khác nhau được thể hiện trên hình 4.11. Đáng chú ý, 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 trước khi được bọc silica. Có thể giải thích rằng lượng NH₄OH này có thể chưa đủ để tạo ra một môi trường pH cao đủ để kích thích quá trình thủy phân và ngưng tụ, dẫn đến việc các chấm lượng tử chưa được bọc kín hoàn toàn bởi lớp vỏ silica, từ đó dẫn đến cường độ huỳnh quang thấp hơn.







Hình 4.10. Phổ hấp thụ quang học theo lượng xúc tác của các hạt nano CdSe/CdS/SiO2



Khi lượng NH4OH tăng lên 300 µl, cường độ huỳnh quang của các chấm lượng tử trong nền silica tăng lên, cho thấy bề mặt các chấm lượng tử được thụ động hóa tốt hơn bởi lớp vỏ silica. Đồng thời, môi trường phản ứng thích hợp tạo ra các hạt silica chứa các chấm lượng tử được phân tán tốt hơn, dẫn đến cường độ huỳnh quang tăng.

Mặc dù vậy, khi lượng chất xúc tác tăng lên đến 400 µl, cường độ huỳnh quang của các hạt nano CdSe/CdS/SiO₂ lại giảm xuống, thấp hơn cường độ huỳnh quang của các chấm lượng tử CdSe/CdS không bọc silica. Nguyên nhân có thể là do các chấm lượng tử tự do không thể hoàn toàn bị bao phủ trong nền silica, và trong mạng nền silica có thể tồn tại nhiều lỗ hổng, dẫn đến việc chấm lượng tử bị rời ra khỏi mạng nền khi phân tán vào môi trường và bị mất mát trong quá trình ly tâm và làm sạch.

4.2.4.2. Ảnh hưởng của tiền chất của silic - TEOS

Các lượng chất chế tạo hạt nanoCdSe/CdS/SiO₂ với sự thay đổi tiền chất TEOS được trình bày trên bảng 4.2. Hình 4.12 trình bày ảnh TEM của các hạt nano CdSe/CdS/SiO₂ được chế tạo với lượng TEOS là 50 µl, 100 µl và 150 µl. Trong các thí nghiệm tổng hợp hạt nano CdSe/CdS/SiO₂, lượng TEOS được sử dụng là 150 µl (trên 15 ml thể tích dung dịch tổng) thì cho kết quả các hạt nano CdSe/CdS/SiO₂ tròn đều và kích thước đồng đều nhất.

102



Hình 4.12. Ånh TEM của các hạt nano CdSe/CdS/SiO₂ theo lượng TEOS phản ứng từ trái sang phải lần lượt là 50 μ l, 100 μ l) và 150 μ l (ảnh phải), lượng hoá chất theo bảng 4.2





Hình 4.13. Phổ hấp thụ quang học theo lượng TEOS phản ứng của các hạt nanoCdSe/CdS/SiO2

Hình 4.14. Phổ huỳnh quang theo lượng TEOS phản ứng của các hạt nano CdSe/CdS/SiO2

Hình 4.13 trình bày phổ hấp thụ của dung dịch các hạt nano CdSe/CdS/SiO₂ được chế tạo với các lượng TEOS khác nhau. Từ phổ hấp thụ cho thấy với các lượng TEOS còn nhỏ thì chân đường hấp thụ càng dâng cao. Điều này được giải thích khi quan sát qua ảnh TEM, với các lượng TEOS còn nhỏ (mà lượng xúc tác là lớn và giữ nguyên), các hạt silica hình thành chưa đồng đều, có chỗ còn dính với nhau thành cục làm nền hấp thụ dâng cao. Khi lượng TEOS đủ cân bằng với lượng xúc tác làm các hạt hình thành đồng đều hơn, dung dịch mẫu trong hơn và nền hấp thụ hạ xuống.

Phổ huỳnh quang của các hạt nano CdSe/CdS/SiO₂ được chế tạo với các lượng TEOS khác nhau được thể hiện trên hình 4.14. Đáng chú ý, cường độ huỳnh quang đạt cao nhất khi lượng TEOS là 150 µl, mặc dù lượng chấm lượng tử đưa vào khi chế tạo đối với các mẫu là như nhau. Hiện tượng này có thể giải thích bằng việc khi lượng TEOS còn ít, các hạt nano silica hình thành chưa đồng đều, dẫn đến việc lượng chấm lượng tử được đưa vào trong các hạt silica còn ít và có thể bị mất mát sau quá trình chế tạo và làm sạch. Do đó, cường độ huỳnh quang sẽ thấp. Khi lượng

TEOS tăng lên, các hạt nano silica hình thành tròn đều hơn, và lượng chấm lượng tử được đưa vào nền silica cũng nhiều hơn. Điều này dẫn đến cường độ huỳnh quang tăng lên do có nhiều chấm lượng tử hơn được bao bọc trong mạng nền silica.

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

Trong quá trình chế tạo lượng nước có vai trò quan trọng trong việc quyết định đến hình dạng, kích thước, sự phân tán, tính chất quang của hạt nano CdSe/CdS/SiO₂. Các lượng chất chế tạo hạt nano CdSe/CdS/SiO₂ với sự thay đổi lượng nước được trình bày trên bảng 4.3.





Hình 4.15 Ảnh TEM theo lượng nước phản ứng: 713 μl (ảnh trái) và 913 μl (ảnh phải) (các lượng hóa chất khác theo bảng 4.3)

Ånh TEM trên hình 4.15 cho thấy với cùng một lượng các chất ban đầu NH₄OH, APTES, TEOS lần lượt là 300 µl, 1,5 µl, và 150µl, mẫu được chế tạo với tổng lượng nước trong phản ứng nhiều hơn thì hạt được hình thành tốt hơn, đơn phân tán và kích thước đồng đều hơn. Mặc dù vậy, dựa vào cả kết quả thu được vê tính chất quang thì lượng nước phù hợp tối ưu nhất là ~700 µl . Do đó để có thể có được chất lượng mẫu tốt và khả năng phát quang cao nhất thì các điều kiện về xúc tác và lượng APTES sẽ được điều chỉnh theo lượng nước.

Phổ hấp thụ quang học và phổ huỳnh quang của các mẫu hạt nano CdSe/CdS/SiO₂ được trình bày trên hình 4.16 và 4.17 với các lượng nước tham gia phản ứng khác nhau. Phổ hấp thụ cho thấy rằng sau khi các chấm lượng tử CdSe/CdS được bọc trong nền silica, độ hấp thụ tăng lên đáng kể. Với việc tăng lượng nước tham gia phản ứng, độ hấp thụ của các Hạt nano CdSe/CdS /SiO₂ có xu hướng tăng cao.

Nguyên nhân của hiện tượng này có thể là do khi lượng nước tăng, lớp vỏ silica trở nên dày hơn, dẫn đến tăng kích thước của các hạt. Sự tăng kích thước này điều chỉnh độ hấp thụ, làm tăng độ hấp thụ của các hạt nano chứa chấm lượng tử theo lượng nước.







Với các lượng nước tham gia phản ứng khác nhau, cường độ huỳnh quang của các hạt nano CdSe/CdS/SiO₂ đều được tăng cường so với các chấm lượng tử CdSe/CdS không có lớp vỏ silica. Cường độ huỳnh quang đạt tốt nhất khi sử dụng các mẫu được chế tạo với lượng nước trong khoảng 700-800 µl. Mặc dù vậy, nếu tiếp tục tăng lượng nước, 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 được minh họa trên đồ thị của hình 4.18.



Hình 4.18. Sự phụ thuộc của cường độ huỳnh quang theo lượng nước phản ứng của các hạt nano CdSe/CdS/SiO₂

4.2.4.4. Ånh hưởng của lượng chất trung hoà điện tích APTES

Trong quá trình sản xuất hạt nano CdSe/CdS/SiO₂, lượng APTES đưa vào đóng vai trò quan trọng trong việc trung hòa điện tích của các chấm lượng tử có điện tích âm trên bề mặt, do phương pháp chế tạo. Các nghiên cứu đã chỉ ra rằng mạng silica được hình thành trong quá trình thủy phân và ngưng tụ cũng mang điện tích âm. Do đó, với lượng APTES không đủ thì có thể các chấm lượng tử sẽ bị đẩy ra khỏi mạng silica, dẫn đến cường độ huỳnh quang của mẫu thấp. Đề tài nghiên

105

cứu đã khảo sát với lượng APTES từ 0 đến 12 μl trong tổng thể tích dung dịch phản ứng là 15 ml.

Hình 4.19 và 4.20 thể hiện phổ hấp thụ quang học và huỳnh quang của các hạt nano CdSe/CdS/SiO₂ được chế tạo với các lượng APTES khác nhau, với lượng các chất tham gia phản ứng như đã mô tả trong bảng 4.4. Phổ hấp thụ cho thấy độ hấp thụ và nền hấp thụ của các Hạt nano CdSe/CdS /SiO₂ cao hơn so với các chấm lượng tử CdSe không bọc do đóng góp của nền silica. Cường độ huỳnh quang của các hạt nano CdSe/CdS /SiO₂ là cao nhất khi sử dụng lượng APTES là 6 µl và 9 µl. Cường độ huỳnh quang của các chấm lượng tử đã được tăng cường khoảng 30% trong trường hợp này.





Hình 4.19. Phổ hấp thụ quang học theo lượng APTES của các hạt nano CdSe/CdS/SiO₂

Hình 4.20. Phổ huỳnh quang theo lượng APTES của các hạt nano CdSe/CdS/SiO₂

Hình 4.21 trình bày sự phụ thuộc của cường độ huỳnh quang của hạt nano CdSe/CdS/SiO₂ được tổng hợp với các lượng APTES tham gia phản ứng khác nhau Với lượng APTES lớn hơn 9 μl thì cường độ huỳnh quang có xu hướng giảm.

Vì lượng APTES thêm vào là tương đối nhỏ so với tổng lượng hóa chất tham gia vào phản ứng thủy phân và ngưng tụ, sự biến đổi trong kích thước, hình dạng và sự phân tán của các hạt không đáng kể khi thay đổi lượng APTES. Điều này được minh họa qua ảnh TEM trong Hình 4.22, trong đó các hạt không có sự khác biệt đáng kể khi lượng APTES thêm vào là 1,5 µl và 3 µl. Do đó, lượng APTES tối ưu nhất có thể nằm trong khoảng từ 3 đến 9 µl là phù hợp.



Hình 4.21. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của cường độ huỳnh quang vào lượng APTES phản ứng của hạt nano CdSe/CdS/SiO2

Như vậy, thực nghiệm luận án cho thấy, lượng chất tham gia phản ứng tối ưu nhất 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 μ l NH₄OH, 150 μ l TEOS, 1.5 μ l APTES, 713 μ l H₂O.





Hình 4.22. Ånh TEM các hạt nano CdSe/CdS/SiO₂: 1,5µl APTES (ånh trái) và 3µl APTES (ånh phải), lượng chất được cho như trong bảng 4.4

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

Sau khi chế tạo, các hạt nano CdSe/CdS/SiO₂ được phân tán trong môi trường nước hoặc cồn, sau đó được theo dõi về đặc tính huỳnh quang qua các thời điểm bảo quản khác nhau. Hình 4.23 trình bày phổ phát xạ quang huỳnh quang của các hạt nano CdSe/CdS/SiO₂ được ghi lại theo thời gian bảo quản. Các mẫu hạt này thể hiện mức độ ổn định quang tương đối tốt theo thời gian lưu trữ. Sau khoảng một tháng bảo quản, cường độ huỳnh quang của chúng giảm khoảng ~50% so với ban đầu, và sau khoảng 3 tháng, cường độ huỳnh quang trở nên ổn định hơn và không giảm nhiều.





Mặc dù vậy, các mẫu hạt CdSe/CdS/SiO₂ lại không có sự ổn định quang khi phân tán vào các môi trường sinh học khác nhau như PBS (với pH biến đổi từ 5 đến 8) hoặc Tris (với pH xấp xỉ 9) (phổ không được trình bày ở đây). Vì vậy, một thách thức quan trọng đối với việc chế tạo các hạt nano silica chứa chấm lượng tử trong thực nghiệm là cần phải tìm cách tăng tính ổn định quang của các hạt nano CdSe/CdS/SiO₂ trong các môi trường khác nhau để có thể áp dụng chúng trong các ứng dụng đánh dấu sinh học.

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/citrate ở nhiệt độ dưới 100°C đặt ra một thách thức do bán dẫn ZnS khó tạo thành ở nhiệt độ thấp. Mặc dù vậy, phương pháp này giúp giảm thiểu độ độc hại 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 bọc thêm một lớp vỏ silica bằng phương pháp Stöber, tương tự như quy trình chế tạo các hạt nano CdSe/CdS/SiO₂. Quy trình chế tạo được minh hoạ trên hình 4.1. Việc bọc lớp vỏ silica như đã nghiên cứu sẽ giúp tăng cường ưu điểm của các hạt nano này trong các ứng dụng y sinh như làm chất đánh dấu huỳnh quang và hiện ảnh sinh học. Lượng chất dùng để chế tạo hạt nano silica chứa chấm lượng tử CdS/ZnS được trình bày trong bảng 4.5. Các kết quả nghiên cứu chế tạo hạt nano CdS/ZnS/SiO₂ được khảo sát dựa trên sự thay đổi lượng xúc tác NH₄OH.

Hình 4.24 trình bày ảnh TEM của mẫu hạt nano silica chứa các chấm lượng tử CdS/ZnS theo lượng xúc tác có mặt trong phản ứng. Ảnh ngoài cùng bên phải của hình 4.24 là ảnh các hạt nano CdS/ZnS/SiO₂ được tổng hợp với 450 μL trên tổng 15 mL dung dịch tổng, bao gồm cả ảnh HR-TEM chụp từ một vùng trong một hạt nano SiO₂. Miền kết tinh trong hạt SiO₂ được quan sát thấy trong ảnh này được quy cho các chấm lượng tử CdS/ZnS có trong hạt nano silica.

Với lượng xúc tác ít (ảnh đầu tiên, bên trái của hình 4.24), các hạt nano SiO₂ chưa hình thành rõ ràng. Mặc dù vậy, có thể quan sát thấy các đám SiO₂ tụ lại thành các hạt có kích thước trung bình từ 60-80 nm. Khi lượng xúc tác tăng lên 300 μ L, các hạt nano SiO₂ đã có biên hạt rõ ràng hơn. Khi lượng xúc tác tăng gấp 4,5 lần, các hạt nano silica hình thành khá tròn với bề mặt tương đối nhẵn, có kích thước từ 100-120 nm. Mặc dù vậy, kết quả khảo sát chỉ ra rằng với các lượng xúc tác cao hơn, sẽ ảnh hưởng đến phát xạ của các chấm lượng tử, tương tự như trường hợp của các chấm lượng tử CdSe/CdS.



Hình 4.24. 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

Tính chất hấp thụ quang học của các hạt nano silica chứa các chấm lượng tử CdS/ZnS được khảo sát trong vùng UV-VIS ở nhiệt độ phòng, theo lượng xúc tác NH4OH tham gia trong quá trình tổng hợp phản ứng tạo hạt.

Hình 4.25 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 (có thể xem lại các hình phổ 3.42 và 3.43). Sự khác biệt này có thể được giải thích

tương tự như các hệ chấm lượng tử bọc vỏ silica ở các phần trên; đó là do sự tương tác giữa các chấm lượng tử và nền silica cũng như do hấp thụ của nền silica làm cho bờ hấp thụ không rõ ràng và làm tăng độ hấp thụ. 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 4.25. 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 4.26 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, hình 4.26) 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 của hình 4.24. Tuy nhiên, cường độ phát xạ huỳnh quang của các chấm lượng tử CdS/ZnS không bộc. 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, hình 4.26), 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. Vì vậy, để có các hạt nano silica chứa chấm lượng tử có cường độ phát xạ tốt nhất, cần xem xét để chọn tỷ lệ chất xúc tác thích hợp, vừa đủ để tạo hạt nano silica, vừa lại không làm giảm phát xạ huỳnh quang của các chấm lượng tử.



Hình 4.26. 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)

Phổ huỳnh quang hình 4.26 còn thấy xuất hiện một số đỉnh nhỏ gần vị trí bước sóng 400 - 420 nm ở phía sóng ngắn cửa cực đại phát xạ của các mẫu CdS/ZnS/SiO₂. Các đỉnh này có thể được giải thích là do phát xạ của nền silica do phát xạ của mạng silica (Si-O-Si) được tạo thành qua phương pháp sol-gel có thể được quan sát trong khoảng từ ~ 400 đến 600 nm thông qua thực nghiệm [105].

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 4.27 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. Như đã trình bày ở các phần trên, sự suy giảm cường độ huỳnh quang của các chấm lượng tử thường được mô tả là sự chồng chập của một tập hợp của các hàm mũ (multi-exponential). Mỗi thành phần trong tập hợp này có thời gian sống riêng biệt

theo một hàm mũ, và sự phân bố của các tốc độ suy giảm bên trong tập hợp này dẫn đến sự suy giảm đa mũ. Ngoài ra, sự suy giảm độ huỳnh quang của mỗi thành phần thường tuân theo một hàm mũ đơn tại một thời điểm cụ thể, nhưng nó cũng thay đổi theo thời gian. Do đó, sự suy giảm của các hạt nano chấm lượng tử và của tập hợp các hạt nano thường được mô tả bằng nhiều hàm mũ.

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 đó, 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 4.27. 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

1. 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.

2. Đề tài luận án 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 hạt nano silica chứa chấm lượng tử chế tạo được có khả năng ứng dụng thực tiễn trong các lĩnh vực sinh học. Cường độ phát xạ huỳnh quang phụ thuộc vào quá trình tạo vỏ silica bao quanh các chấm lượng tử, tức là phụ thuộc vào các điều kiện tổng hợp. Thời gian sống phát quang của các hạt nano silica chứa chấm lượng tử CdS/ZnS được xác định dài hơn so với các chấm lượng tử CdS/ZnS không bọc silica. Chúng tôi sẽ tiếp tục nghiên cứu để chế tạo các chấm lượng tử bán dẫn A^{II}B^{VI} pha tạp ion đất hiếm được bọc vỏ silica để ứng dụng trong các công nghệ phát sáng.

3. 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⁺

2. Đã tổng họp 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 được 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 ưu 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 CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ CỦA LUẬN ÁN

1. <u>Chu Anh Tuấn</u>, Ngô Văn Hoàng, Trịnh Đức Thành Giang , Nguyễn Thị Lan , Đinh Thị Hà, Nguyễn Thị Thanh Xoan , Vũ Thị Thanh Hương , Lê Tiến Hà, Nguyễn Thị Lan Anh, Chu Việt Hà, Trần Hồng Nhung và Vũ Thị Kim Liên, "*Các hạt nano CdSe/CdS trong dung dịch nước: chế tạo và các đặc trưng quang học*", Kỷ yếu hội nghị Vật lý Chất rắn và Khoa học Vật liệu Toàn quốc – 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*.2017. Hội nghị Vật lý Chất rắn và Khoa học Vật liệu Toàn quốc – SPMS 2017.

3. <u>C.A. Tuan</u>, V.H. Yến, 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 Eu3+, Ce3+ 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. *Hội nghị Vật lý Chất rắn và Khoa học Vật liệu Toàn quốc lần thứ XIII* – SPMS 2023, 432-436.

7. 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. Hội nghị Vật lý Chất rắn và Khoa học Vật liệu Toàn quốc lần thứ XIII – SPMS 2023, 172-178.

8. <u>Chu Anh Tuan</u>, Vu Thi Kim Lien, Vu Van Khai, Dương 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 (chỉ mục **ACI**).

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 của Cục sở hữu trí tuệ, Bộ Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Kumar C. S. S. R., 2007, Nanotechnologies for the Life Sciences, Vol. 1, Biofunctionalization of Nanomaterials. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, ISBN: 3-527-31381-8.
- Kuno M., 2004, Introduction to Nanoscience and Nanotechnology: A work book, Copyright©2005 By Masaru Kenneth Kuno, University of Notre Dame, All Right Reserved
- Qi X., Yixiang H., YChen Y., Zhang J., Fang D., Wang J., Fang D., Jin T. 2024, Preparation of water-soluble cadmium sulfide quantum dots with narrow smallsize distribution by controlling hydrodynamic cavitation device parameters, *Powder Technology*, Volume 440, 119755, ISSN 0032-5910.
- Qureshi A., Shaikh T., and Niazi J. H., 2023, Semiconductor quantum dots in photoelectrochemical sensors from fabrication to biosensing applications, *Analyst*, 148, pp 1633-1652
- Piryatinski, Y.P.; Malynovskyi, M.B.; Sevryukova, M.M.; Verbitsky, A.B.; Kapush, O.A.; Rozhin, A.G.; Lutsyk, P.M., 2023, Mixing of Excitons in Nanostructures Based on a Perylene Dye with CdTe Quantum Dots. *Materials* 16, 552.
- Sun, H.; Zhou, P.; Su, B., 2023, Electrochemiluminescence of Semiconductor Quantum Dots and Its Biosensing Applications: A Comprehensive Review. *Biosensors*, 13, 708.
- Jacob J. M., Rajan R., Aji M., Kurup G.G., Pugazhendhi A., 2019, Bio-inspired ZnS quantum dots as efficient photo catalysts for the degradation of methylene blue in aqueous phase, *Ceramics International*, 45 (4), pp 4857-4862
- 8. Alwany, A.B., Youssef, G.M., Samir, O.M. *et al.*, 2023, Annealing temperature effects on the size and band gap of ZnS quantum dots fabricated by co-precipitation technique without capping agent. *Scientific Reports*, 13, 10314
- Wang J, Feng S, Sheng Q, Liu R., 2023, Influence of InP/ZnS Quantum Dots on Thermodynamic Properties and Morphology of the DPPC/DPPG Monolayers at Different Temperatures. *Molecules*. 28(3), 1118.

- Chen, O., Zhao, J., Chauhan, V. *et al.*, 2013, Compact high-quality CdSe–CdS core–shell nanocrystals with narrow emission linewidths and suppressed blinking. *Nature Mater* 12, 445–451
- 11. Gaponenco S. V., "Optical Properties of Semiconductor Nanocry-stals", Cambridge University Press, 1988.
- 12. Ung Thi Dieu Thuy, Le Anh Tu, Nguyen Thu Loan, Tran Thi Kim Chi, Nguyen Quang Liem, Comparative photoluminescence properties of type-I and type-II CdTe/CdS core/shell quantum dots, *Optical Materials*, **53**, 2016, 34–38
- 13. Chu Viet Ha, Nghiem Thi Ha Lien, Le Tien Ha, Vu Dinh Lam, Tran Hong Nhung, Vu Thi Kim Lien (2012), "Synthesis and optical properties of water soluble CdSe/CdS quantum dots for biological applications", Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, IOP Publishing, 3025017
- López-Peña G., García A.R., Solé J.G., Rodríguez E.M., Luminescent rareearth-doped up-converting nanoparticles for Cr3+ sensing in water, *Journal of Luminescence*, Volume 274, 2024, 120701
- da Rocha J.D.G., Cechinel M.A.P, Rocha L.F., Riella H.G., Padoin N., Soares C., 2024, Exploring the Potential of Rare Earth Doped Carbon Dots: Concepts and Applications, *Chemical Engineering Journal Advances*, Volume 17, 100583
- Apostolova I., Apostolov A., Wesselinowa J., 2023, Magnetic, Phonon and Optical Properties of Transition Metal and Rare Earth Ion Doped ZnS Nanoparticles. *Nanomaterials*. 13(1), 79.
- Archana L.S., Deepthi N., 2021, Rajendran, Luminescence of rare earth doped ZnS nanophosphors for the applications in optical displays, *Materials Today: Proceedings*, 41, Part 3, pp 461-467
- Murray C.B., Norris, Bawendi M. G., 1993, Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 19, 8706–8715
- Ladj. R, Bitar A., Eissa M., Mugnier Y., Le Dantec R., Fessi H., Elaissari A.,
 2013, Individual inorganic nanoparticles: preparation, functionalization and *in vitro* biomedical diagnostic application, *Journal of materials chemistry B*, 1, 1381-1396

- 20. Ung Thi Dieu Thuy, Pham Song Toan, Tran Thi Kim Chi, Dinh Duy Khang, and Nguyen Quang Liem. 2010, "CdTe quantum dots for an application in the life sciences". *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol*.045009.
- 21. Le Ba Hai, Nguyen Xuan Nghia, Pham Thu Nga, Do Hung Manh, Vu Thi Hong Hanh and Nguyen Thi Thu Trang 2009, Influence of Cd:Se precursor ratio on optical properties of colloidal CdSe tetrapods prepared in octadecene, *Journal of Physics: Conference Series*, 187, 012027
- P.T. Nga *et al.* 2006, Synthesis and optical properties of colloidal core-shell semiconductor nanocrystals quantum dots for sensory application, *SENSORS 2006*, IEEE, Daegu, Korea (South), pp. 22-25, doi: 10.1109/ICSENS.2007.355708.
- 23. P.T. Nga, N.H. Yen, D.H. Cuong, N.N. Hai, N.X. Nghia, V.T.H. Hanh, L.V. Vu and Coolen L. 2015, Study on the fabrication of CdZnSe/ZnSeS ternary alloy quantum dots, *International Journal of Nanotechnology*, Vol 12, Issue 5-7, 525-537, https://doi.org/10.1504/IJNT.2015.067910
- 24. Barthou C., Benalloul P., P.T. Nga, N.V. Chuc, L.N. Chung, T.N. Ha, P.N. Thang, C.V. Ha, N.V. Hung, V.T.K. Lien, P.T. Cuong, 2004, Synthesis and optical properties of Mn 2+ doped CdS quantum dots. *Proceeding of the ninth Asia Pacific Physics Conference (9thAPPC)*, Hanoi, Vietnam 2004, pp 581-584
- 25. N.X. Ca, N.T. Hien, P.N. Loan, P.M. Tan, U.T.D. Thuy, T.L. Phan, Q.B. Nguyen, 2019, Optical and Ferromagnetic Properties of Ni-Doped CdTeSe Quantum Dots, *Journal of Electronic Materials*, 48, 2593–2599.
- 26. P.M. Tan, N.X. Ca, N.T. Hien, H.T. Van, P.V. Do, L.D. Thanh, V.H. Yen, V.P. Tuyen, P.T. Tho, 2020, New insights on the energy transfer mechanisms of Eudoped CdS quantum dots, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 22, 6266.
- N.T. Hien, T.T.K. Chi, N.D. Vinh, H.T. Van, L.D. Thanh, P.V. Do, V.P. Tuyen, N. X. Ca, 2020, Synthesis, characterization and the photoinduced electrontransfer energetics of CdTe/CdSe type-II core/shell quantum dots, *Journal of Luminescence*, 217, 116822.
- 28. Nguyễn Thành Phương 2024, Khảo sát tính chất phát quang và màu sắc của chấm lượng tử ZnS pha tạp Mn, *Tạp chí Phát triển Khoa học và Công nghệ – Kĩ* thuật và Công nghệ, 7(1):2139-2148

- 29. Nguyễn Quang Liêm (2011), Chấm lượng tử bán dẫn CdSe, CdTe, InP Và CuInS₂: chế tạo, tính chất quang và ứng dụng, NXB Khoa học tự nhiên và công nghệ, ISBN: 978-604-913-029-8
- 30. Chu Viet Ha, Nghiem Thi Ha Lien, Le Tien Ha, Vu Dinh Lam, Tran Hong Nhung, Vu Thi Kim Lien (2012), "Synthesis and optical properties of water soluble CdSe/CdS quantum dots for biological applications", Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, IOP Publishing, 3025017
- 31. Chu Viet Ha, Hoang Thi Hang, Nguyen Thi Bich Ngoc, Ngo Thi Huong, Vu Thi Kim Lien, Tran Hong Nhung, 2015, Synthesis of Cdse/CdS and CdSe/CdS/SiO2 nanoparticles via wet chemical method, Journal of Science of HNUE, Mathematical and Physical Science., 60 (7), 75-80
- 32. Chu Viet Ha *et al.* 2014, Synthesis and optical properties of CdSe semiconductor nanoparticles dispersed in citrate aqueous solutions, *Tap chí Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công Nghệ Việt Nam,* 3C (52) 384-389, ISSN 0866-708X
- 33. Kobayashi, Y., Nozawa, T., Nakagawa, T. *et al.* 2010, Direct coating of quantum dots with silica shell. *J Sol-Gel Sci Technol* **55**, pp 79–85
- 34. Du, Y., Yang, P., Matras-Postolek, K. *et al* 2016, Low toxic and highly luminescent CdSe/Cd x Zn_{1-x} S quantum dots with thin organic SiO₂ coating for application in cell imaging. *J Nanopart Res* 18, 37.
- 35. Yang P.; Matras-Postolek K.; Song X.; Zheng Y.; Liu Y.; Ding K.; Nie S., 2015 Self-assembly and photoluminescence evolution of hydrophilic and hydrophobic quantum dots in sol-gel processes. *Mater. Res. Bull.* 2015, 70, 385–391
- 36. Elzorkany, H.E.; Farghali, M.A.; Hassan, M.A.; El-Sayed, K.; Canonico, M.; Konert, G.; Farroh, K.; Elshoky, H.A.; Kana, R. Ecotoxicology impact of silicacoated CdSe/ZnS quantum dots internalized in Chlamydomonas reinhardtii algal cells. *Sci. Total Environ.* **2019**, 666, 480–489
- Pietra F., van Dijk Moes R.J.A, Ke X., Bals S., Tendeloo G. V., de Mello Donega C., and Vanmaekelbergh D., 2013, Synthesis of Highly Luminescent Silica-Coated CdSe/CdS Nanorod, *Chem. Mater.* 2013, 25, 17, 3427–3434

- Nianfang Wang *et al* 2017, Highly luminescent silica-coated CdS/CdSe/CdS nanoparticles with strong chemical robustness and excellent thermal stability *Nanotechnology* 28 185603
- 39. Tran H.N. *et al* 2013, Dye-doped silica-based nanoparticles for bioapplications *Adv. Nat. Sci: Nanosci. Nanotechnol.* 4 043001
- 40. Tran H.N. et al 2015, Optical nanoparticles: synthesis and biomedical application, Adv. Nat. Sci: Nanosci. Nanotechnol. 6 (2), 023002
- Parak W. J., Gerion D., Pellegrino T., Zanchet D, Micheel C, Williams S. C., Boudreau R., Le Gros M., Larabell C. A., and Alivisatos P., 2003, Biological application of colloidal nanocrystal, *Nanotechlogy* 14, 15-27
- 42. Vasudevan D., Gaddam R.R., Trinchi A., Cole I., 2015, Core–shell quantum dots: Properties and applications, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 636, Pages 395-404
- 43. Inoshita T., Sakaki H., 1996, Electron-phonon interaction and the so-called phonon bottleneck effect in semiconductor quantum dots, Physica B: Condensed Matter, Volume 227, Issues 1–4, Pages 373-377
- 44. Shi, J., Sun, W., Utzat, H. *et al.*, 2021, All-optical fluorescence blinking control in quantum dots with ultrafast mid-infrared pulses. *Nat. Nanotechnol.* 16, 1355–1361
- 45. Fisher B. R. 2005, "Time Resolved Fluorescence of CdSe Nanocrystals using Single Molecule Spectroscopy", Doctoral thesis, Submitted to the Department of Chemistry in Partial Fulfillment of the Requirement for the Degree of Doctor of Philosophy at the Massachusetts Institute of Technology: Massachusetts
- 46. Dabbousi B. O., Rodriguez Viejo J., Mikulee F. V., Heine J. R., Mattoussi H., Ober R., Jensen K. F., and Bawendi M. G. 1997, (CdSe)ZnS Core–Shell Quantum Dots: Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites, *J. Phys. Chem.* B, American Chemical Society, 101, pp. 9463 - 9475
- Medina C., Santos-Martinez M.J., Radomski A., Corrigan O.I. and Radomski M.W., 2007, Nanoparticles: Pharmacological and Toxicoligical Significance *British Journal of Pharmacology*, 150, 2552-2558

- Merkle L.D. (2012). Rare-Earth-doped Laser Materials: Spectroscopy and Laser Properties. MRS Proceedings. 1471. 10.1557/opl.2012.1206.
- 49. Sharma G., Lochab S.P., Singh N., 2011; Thermoluminescence characteristics of CaS doped with rare earth ions Ce and Sm, Current Applied Physics, Volume 11, Issue 3, Pages 921-925
- Stephen A. Payne S.A., DeLoach L.D., Smith L.K., Kway, W.L., Tassano J.B., Krupke W.F., Chai B.H.T; Loutts G., 1994; Ytterbium-doped apatite-structure crystals: A new class of laser materials, *J. Appl. Phys.* 76, 497–503
- Tanaka M., 2002, Photoluminescence properties of Mn²⁺ dopped semiconductor nanocrytal, *Jounal of Luminesence* 100, 103 173
- 52. Dieke G.H, Crosswhite H.M (1963), *The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths*, Applied Optics 2, pp. 675–686
- 53. Wybourne B. G., *Spectroscopic Properties of Rare Eaths*, Wiley Interscience, New York, (1965).
- Merkle L.D. (2012). Rare-Earth-doped Laser Materials: Spectroscopy and Laser Properties. MRS Proceedings. 1471. 10.1557/opl.2012.1206.
- 55. Sharma G., Lochab S.P., Singh N., 2011; Thermoluminescence characteristics of CaS doped with rare earth ions Ce and Sm, Current Applied Physics, Volume 11, Issue 3, Pages 921-925
- Stephen A. Payne S.A., DeLoach L.D., Smith L.K., Kway, W.L., Tassano J.B., Krupke W.F., Chai B.H.T; Loutts G., 1994; Ytterbium-doped apatite-structure crystals: A new class of laser materials, *J. Appl. Phys.* 76, 497–503
- 57. Kroon R. E, Olivier E. J. 2014, Enhanced UVB emission and analysis of chemical states of Ca₅(PO₄)₃OH:Gd³⁺,Pr³⁺ phosphor prepared by coprecipitation, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 75, pp. 998 – 1003.
- 58. Dieke G.H, Crosswhite H.M (1963), *The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths*, Applied Optics 2, pp. 675–686
- 59. Peijzel P.S, Meijerink A, Wegh R.T, Reid M.F and Burdick G.W (2005), A complete 4fn energy level diagram for all trivalent lanthanide ions, *Journal of Solid State Chemistry* 178, pp. 448–453.
- 60. Wegh R.H.T, Meijerink A., Ralf-Johan Lamminma, R-J., Jorma Ho, 2000 Extending Dieke's diagram, *Journal of Luminescence* 87(89) 1002-1004

- 61. P.S. Peijzel, A. Meijerink, R.T. Wegh, M.F. Reid, G.W. Burdick, 2005. A complete 4fn energy level diagram for all trivalent lanthanide ions, *Journal of Solid State Chemistry* 178, 448–453
- Brian M Walsh 2005, Judd-Ofelt theory: Principles and practices, In: Di Bartolo, B., Forte, O. (eds) *Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing*. Springer, Dordrecht. https://doi.org/10.1007/1-4020-4789-4 21
- 63. C.A. Tuan, V.H. Yen, K.C. Cuong, N.T.M. Thuy, P.M. An, N.T.B. Ngoc, D.T. Hue, A. Xayyadeth, Y. Peng, N.N. Le, N.T.K. Van, L.T. Ha, N.T. Kien, C.V. Ha, 2021, Optical properties and energy transfer mechanism of Eu³⁺, Ce³⁺ doped and co-doped ZnS quantum dot, *Journal of Luminescence*, Vol 236, 118106, https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118106
- Moslehnejad N., Jahangiri M., Vafaee F., Salavati-Niasari M. 2022, Synthesis and characterization of ZnO–Ce nanophotocatalyst and their application for the removal of dye (Reactive red 198) by degradation process: Kinetics, thermodynamics and experimental design, *International Journal of Hydrogen Energy*, 47 (57), 23980-23993, ISSN 0360-3199, https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.05.189.
- 65. Khan, H., Khan, M.N., Khan, M. *et al.* 2025, Structural, optical, electrical and photocatalytic properties Ce-doped SnO₂ nanoparticles for photoelectrochemical applications. *J Mater. Sci: Mater Eng.* 20, 32 https://doi.org/10.1186/s40712-025-00220-z
- 66. Kumar M., Chauhan M.S., Akhtar M.S., Umar A 2021, Effect of cerium ions in Ce-Doped ZnO nanostructures on their photocatalytic and picric acid chemical sensing, *Ceramics International*, Volume 47, Issue 3, 2021, Pages 3089-3098, ISSN 0272-8842, https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.145.
- 67. Thakur S., Kumar R., Dhiman N.K., Kumar A. 2024, Enhanced photocatalytic performance of Ce-doped NiO nanoparticles synthesized by coprecipitation method, *Hybrid Advances*, 6, 100225, https://doi.org/10.1016/j.hybadv.2024.100225.
- 68. Karthikeyan M., S. Rajkumar S., Priyadharshan M. 2024, Green synthesis of Ce doped ZnO nanoparticles using phyllanthus emblica seed extract for the efficient high-performance supercapacitor application, *Journal of Industrial and*

Engineering Chemistry, 2024, ISSN 1226-086X, https://doi.org/10.1016/j.jiec.2024.12.049.

- 69. Salman A. AL., Spectroscopy and kinetic studies of electron-hole recombination in CdSe nanoparticles: effect of size, shape, and lattice structure, Ph. D.Thesis, Lausanne, EPFL, chapter 1, 2007
- 70. Lin P. et al, 2024, Nanocrystals Incorporated with Mordenite Zeolite Composites with Enhanced Upconversion Emission for Cu2+ Detection, *Materials*, 17(4), 854
- Alford R, Simpson HM, Duberman J, Hill GC, Ogawa M, Regino C, Kobayashi H, Choyke PL 2009. Toxicity of organic fluorophores used in molecular imaging: literature review. *Mol Imaging*; 8(6):341-54. PMID: 20003892.
- 72. Nguyen Thi Bich Ngoc, Chu Viet Ha, Vu Thi Thuy Duong, Nguyen Thi Hang Nga, Nguyen Quang Liem and Tran Hong Nhung 2014, Preparation and characteration of SiO2-coated CdTe quantum dots, *Advances in Optics Photonics Spectros- copy& Applications VIII*, 345-350, ISSN 1859-4271
- 73. Nguyen Thi Bich Ngoc, Nguyen Thi Hang Nga, Chu Viet Ha, Nguyen Quang Liem and Tran Hong Nhung (2013) "Synthesis of fluorescence SiO2 nanoparticles with CdTe quantum dots by modified Stöber method", Proceedings of The 3rd Academic Conference on Natural Science for Master and PhD Students from Asean Countries, Phnom Penh, Cambodia, ISBN 978-604-913-088-5, pp 466-471.
- 74. Chu Viet Ha, Hoang Thi Hang, Nguyen Thi Bich Ngoc, Ngo Thi Huong, Vu Thi Kim Lien, Tran Hong Nhung, 2015, Synthesis of Cdse\CdS and CdSe\CdS\SiO2 nanoparticles via wet chemical method, Journal of Science of HNUE, Mathematical and Physical Science., 60 (7), 75-80
- 75. Viet Ha Chu, Anh Tuan Chu, Thi Bich Ngoc Nguyen, Hong Nhung Tran, Quang Liem Nguyen, Thi Kim Lien Vu, 2020, Synthesis and Optical Characterizations of the Fluorescence Silica Nanoparticles Containing Quantum Dots, VNU Journal of Science: Mathematics-Physics, 36 (2)
- 76. Dave, B.C., Lockwood, S.B. 2012. Sol-Gel Method. In: Bhushan, B. (eds) Encyclopedia of Nanotechnology. Springer, http://doi.org/10.1007/978-90-481-9751-4_359

- 77. Yilmaz E., Soylak M.,2020, *Functionalized nanomaterials for sample preparation methods*, Editor(s): Chaudhery Mustansar Hussain, Handbook of Nanomaterials in Analytical Chemistry, Elsevier, 375-413
- Bakos T., *Dissertation* of *Doctor of Philosophy in Physics*, (2003), "Defects in Amorphous SiO2: Reactions, Dynamics and Optical properties", Vanderbilt University, Nashville, Tennessee.
- 79. Selvan S.T. 2010, Silica-coated quantum dots and magnetic nanoparticles for bioimaging applications (Mini-Review) *Biointerphases 5*, FA110–FA115
- 80. Fischer S., Jüstel T. 2020, Effective Sensitization of Eu3+ with Ce3+ by suppression of metal-to-metal charge transfer in composite structured TbF3 fluoride particles, *Journal of Luminescence*, Volume 223, 117232
- Li X., Zhu B., Wang J., Lan H. and Chen X. 2017, Synthesis of porous ZnS, ZnO and ZnS/ZnO nanosheets and their photocatalytic properties, *RSC Adv.*,7, 30956-30962
- Kole A.K., Kumbhakar P. 2012, Cubic-to-hexagonal phase transition and optical properties of chemically synthesized ZnS nanocrystals, Results in Physics, Volume 2, Pages 150-155, ISSN 2211-3797
- 83. https://environmentalchemistry.com/yogi/periodic/ionicradius.html
- Mukherjee S., Sudarsan V., Vatsa R.K., Tyagi, A.K. 2009, Luminescence studies on lanthanide ions (Eu3+, Dy3+ and Tb3+) doped YAG:Ce nano-phosphors, *Journal of Luminescence*, Volume 129, Issue 1, pages 69-72
- 85. Malimabe M.A., Dejene B.F., Swart H.C., Motloung S.V., Motaung T.E., Koao L.F., 2020, Characterization of the incorporated ZnO doped and co-doped with Ce3+ and Eu3+ nanophosphor powders into PVC polymer matrix, *Journal of Molecular Structure*, Volume 1202,127339
- 86. Scherrer P. 1918, Göttinger Nachrichấp thụen Gesell., Vol. 2, p 98.
- 87. Warren, B.E. (1969). X-Ray Diffraction. Reading, Mass., Addison-Wesley Pub. Co
- Mohan Babu A., Jamalaiah B.C., Suhasini T., Srinivasa Rao T., Rama Moorthy L.
 2011, Optical properties of Eu3+ions in lead tungstate tellurite glasses, *Solid State Sciences*, Volume 13, Issue 3, Pages 574-578

- Carnall, W. T., Fields, P. R., & Rajnak, K. (1968). Spectral intensities of the trivalent lanthanides and actinides in solution. II. Pm3+, Sm3+, Eu3+, Gd3+, Tb3+, Dy3+, and Ho3+. *The journal of chemical physics*, 49(10), 4412-4423.
- 90. Binnemans k. 2015, Interpretation of europium(III) spectra, Coordination Chemistry Reviews, Volume 295, Pages 1-45
- 91. Phan Van Do, Tran Ngoc, Nguyen Xuan Ca, Luong Duy Thanh, Pham Thi Thanh Nga, Tran Thi Chung Thuy, Nguyen Van Nghia, 2021, Study of spectroscopy of Eu3+ and energy transfer from Ce3+ to Eu3+ in sodium-zinc-lead-borate glass, *Journal of Luminescence*, Volume 229, 117660
- 92. Parchura A. K. and Ningthoujam R. S. 2012, Behaviour of electric and magnetic dipole transitions of Eu³⁺, ⁵D₀ → ⁷F₀ and Eu–O charge transfer band in Li⁺ co-doped YPO₄:Eu³⁺, *RSC Adv.*, 2012,2, 10859-10868
- 93. Kumar G.A., Thomas V., Jose G., Unnikrishnan N.V., Nampoori V.P.N. 2002, Optical properties of porphyrins in borate glassy matrix, Materials Chemistry and Physics, Volume 73, Issues 2–3, Pages 206-211
- 94. Koao L.F., Dejene F.B., Swart H.C., Botha J.R., 2013, The effect of Ce3+ on structure, morphology and optical properties of flower-like ZnO synthesized using the chemical bath method, *Journal of Luminescence*, Volume 143, Pages 463-468
- 95. L. Han, Y. Wang, H. Zhang, J. Zhang, *Electrochem. Solid State Lett.* 14 (2011) 73–75
- 96. Lakowicz J. R. (1999), "Principl of Fluorescence Spectroscopy", Springer, 2nd edn (New York: Plenum)
- 97. Xia Z., R.S. Liu R.S. 2012, Tunable Blue-Green Color Emission and Energy Transfer of Ca2Al3O6F:Ce3+,Tb3+ Phosphors for Near-UV White LEDs, J. Phys. Chem. C 116 15604–15609
- 98. Wei Z., Y. Lu, J. Zhao, S. Zhao, R. Wang, N. Fu, X. Li, L. Guan, F. Teng 2018, Synthesis and Luminescent Modulation of ZnS Crystallite by a Hydrothermal Method, ACS Omega, 3, 1, 137–143.
- Judd B. R. 1962, Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions, *Phys. Rev.* 127, 750 – Published 1 August 1962
- 100. Ofelt G. S. 1962; Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions. J. Chem. Phys.1 August 1962; 37 (3): 511–520.
- 101. https://www.researchgate.net/figure/ray-diffraction-XRD-results-of-powdered-samples-of-CdSe-cores-upper-line-and-CdSe-CdS_fig5_331425213

- 102. Smith, A., Mohs, A. & Nie, S. Tuning the optical and electronic properties of colloidal nanocrystals by lattice strain. *Nature Nanotech* 4, 56–63 (2009). hấp thụtps://doi.org/10.1038/nnano.2008.360
- 103. Wang Y., Tang Z., Miguel A (2004), "Mechanism of Strong Luminescence Photoactivation of Citrate-Stabilized Water-Soluble Nanoparticles with CdSe Cores", *The Journal of Physical Chemistry* B 108, 40, 15461-15469
- 104. Liu N. and Yang P., Highly luminescent hybrid SiO2-coated CdTe quantum dots: synthesis and properties, *Luminescence* 2013; 28: 542–550
- 105. Dhlamini *et al* (2008), "Photoluminescence properties of SiO2 surface-passivated PbS nanoparticles", *South African Journal of Science* 104, pp 398-402.

PHỤ LỤC CÁC PHÉP ĐO THỰC NGHIỆM THỰC HIỆN TRONG LUẬN ÁN

1. Khảo sát hình thái và kích thước qua ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

Để nghiên cứu hình dạng, kích thước của các hạt nano chế tạo được thì việc sử dụng phương pháp kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) là rất cần thiết.

Kính hiển vi điện tử truyền qua (Transmission Electric Microscopy - TEM) là một thiết bị nghiên cứu vi cấu trúc vật rắn, có độ phân giải cao đạt đến 0,1nm đủ để quan sát các chi tiết cỡ nm. Kính hiển vi điện tử truyền qua sử dụng các thấu kính từ để tạo ảnh với độ phóng đại lớn (có thể tới hàng triệu lần), ảnh có thể tạo ra trên màn huỳnh quang, hay trên phim quang học hoặc được ghi nhận bằng các máy chụp kĩ thuật số. Hiện nay, kính hiển vi điện tử truyền qua với độ phân giải cao được sử dụng rộng rãi trong việc nghiên cứu hình dạng, kích thước, biên giới hạt, sự phân bố các hạt...của các mẫu màng mỏng và vật liệu có cấu trúc nano met.

Nguyên lí hoạt động:

Dựa trên nguyên tắc hoạt động của kính hiển vi quang học, kính hiển vi điện tử truyền qua có ưu điểm nổi bật nhờ bước sóng của chùm tia điện tử ngắn hơn rất nhiều so với bước sóng của ánh sáng khả kiến nên có thể quan sát tới kích cỡ 0,2 nm. Kính hiển vi điện tử truyền qua có hình trụ cao khoảng 2 m, có một nguồn phát xạ điện tử trên đỉnh (súng điện tử) để phát ra chùm điện tử. Chùm điện tử này được tăng tốc trong môi trường chân không cao, sau khi đi qua tụ kính, chùm điện tử tác động lên mẫu mỏng, tùy thuộc vào từng vị trí và loại mẫu mà chùm điện tử bị tán xạ ít hoặc nhiều. Mật độ điện tử truyền qua ngay dưới mặt mẫu phản ánh lại tình trạng của mẫu, hình ảnh được phóng đại qua một loạt các thấu kính trung gian và cuối cùng thu được trên màn huỳnh quang. Do vậy, ảnh hiển vi điện tử truyền qua là hình ảnh bề mặt dưới của mẫu (ảnh đen trắng) thu được bởi chùm điện tử truyền qua mẫu. Hình 1 trình bày sơ đồ khối của kính hiển vi điện tử truyền qua.


Hình 1. Sơ đồ khối kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM)



Hình 2. Kính hiển vi điện tử truyền qua JEM1010 (JEOL) thuộc Viện Vệ sinh dịch tễ Trung ương

Một trong những ưu điểm của phương pháp hiển vi điện tử truyền qua là có thể dễ dàng điều khiển thay đổi tiêu cự (bằng cách thay đổi dòng điện kích thích vào thấu kính) nên có thể thay đổi tiêu cự của kính phóng để trên màn có ảnh hiển vi hay ảnh nhiễu xạ, nhờ đó mà kết hợp biết được nhiều thông tin về cấu trúc, cách sắp xếp các nguyên tử của mẫu mà ta nghiên cứu. Ngày nay, với độ phân giải cao cỡ 2A⁰, độ phóng đại từ x50 tới x1.500.000, TEM đóng vai trò quan trọng trong nghiên cứu siêu cấu trúc sinh vật, vi sinh vật và các vật liệu nano. Các mẫu hạt nano chế tạo trong đề tài luận án được đo bởi kính hiển vi điện tử truyền qua JEM1010 (JEOL) thuộc Viện Vệ sinh dịch tễ Trung ương (hình 2), hệ TEM phân giải cao (JEM 2100, JOEL) thuộc Viện khoa học Vật liệu – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt nam.

2. Nhiễu xạ tia X (X-ray diffraction - XRD)

Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) được sử dụng rất phổ biến để xác định, phân tích cấu trúc tinh thể và khảo sát độ sạch pha của vật liệu. (XRD) là hiện tượng chùm tia X bị nhiễu xạ trên các mặt tinh thể của vật rắn do tính tuần hoàn của cấu trúc tinh thể. Khi chiếu chùm tia X vào tinh thể thì các nguyên tử trở thành tâm phát sóng thứ cấp. Do sự giao thoa của các sóng thứ cấp, biên độ của các sóng đồng pha sẽ được tăng cường trong khi đó các sóng ngược pha sẽ triệt tiêu nhau, tạo lên ảnh nhiễu xạ với các đỉnh cực đại và cực tiểu. Điều kiện nhiễu xạ được xác định từ phương trình Bragg:

$$2d_{hkl}Sin\theta = n\lambda \tag{1}$$

130

Trong đó d_{hkl} là khoảng cách giữa các mặt phẳng mạng tinh thể, n = 1,2,3,... là số bậc phản xạ, θ là góc tới và λ là bước sóng của tia X.

Mối liên hệ giữa d_{hkl} với các chỉ số Miler và hằng số mạng được thể hiện trong biểu thức sau:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$
(2)

Trong đó h,k và l là các chỉ số Miler. a, b và c là các hằng số mạng.



Hình 3. Minh họa về mặt hình học của định luật nhiễu xạ Bragg

Trong điều kiện thực nghiệm ở Việt Nam, việc đo giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu dựa trên nguyên tắc nhiễu xạ dạng bột (đa tinh thể). Các mẫu vật liệu huỳnh quang trong đề tài luận án được chế tạo dưới dạng bột mịn, sau đó được gá lên cái đựng mẫu, bề mặt khối bột trên gá được làm phẳng mịn đều. Một nguồn tia X đơn sắc được sử dụng chiếu vào bề mặt mẫu, sử dụng phương pháp đo quay liên tục (θ , 20) trên thiết bị của hãng Siemen, model D5000 (Đức), có tại tại Trường Đại học khoa học tự nhiên Hà Nội. Thiết bị này có đối âm cực bằng Cu (bước sóng của vạch K_{α} = 1,5406 Å). Giản đồ nhiễu xạ I (20) nhận được của mẫu được tạo thành từ các đỉnh tương ứng với mặt phản xạ (hkl), vị trí của các đỉnh được xác định theo giá trị của góc 20; diện tích của chúng đo được ở phía trên phông nền tỷ lệ với cường độ I (hkl). Phương pháp bột cung cấp các giá trị về khoảng cách mặt d tương ứng với góc nhiễu xạ θ và cường độ I của các vạch. Từ các giá trị thực nghiệm này có thể xác đinh kiểu mang, chỉ số đường (hkl) và hằng số mang a. Để đoán nhân một pha tinh thể mẫu, người ta so sánh số liêu thực nghiêm với số liêu chuẩn của từng chất chuẩn trên các phiếu JSPS-ICĐ trong thư viện số liệu tinh thể PDF (Powder Diffraction Files).

Sơ đồ nguyên lý của phương pháp nhiễu xạ dạng bột này được trình bày trên hình 4. Thiết bị gồm ba bộ phận chính: ống phát tia X, bàn đo góc và ống đếm. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu được đo với các bước quét theo góc 0,01 hoặc 0.005 và thời gian lấy mỗi điểm là 5 giây.



Hình 4. Sơ đồ phương pháp đo nhiễu xạ tia X

Phép đo nhiễu xạ tia X không những cho phép xác định cấu trúc tinh thể của nano, mà còn cho phép đánh giá được kích thước của chúng. Căn cứ vào sự mở rộng vạch, có thể đánh giá được kích thước hạt. Kích thức hạt d được xác định theo công thức Scherrer [81, 82]:

$$d = \frac{(0,9\lambda)}{\beta\cos\theta} \tag{3}$$

Trong đó : λ là bước sóng của tia X.

β là độ rộng bán cực đại của vạch (tính ra radian) θ là góc nhiễu xạ.

Biểu thức Scherrer được xây dựng dựa trên kinh nghiệm ghi giản đồ nhiễu xạ tia X của các tinh thể nano, ở đó sự không đáp ứng điều kiện giao thoa của tia X trên bề mặt các tinh thể nano đã làm mở rộng vạch nhiễu xạ. Như vậy căn cứ vào sự mở rộng vạch nhiễu xạ tia X nhận được với mỗi góc **θ**, có thể đánh giá kích thước hạt d của tinh thể nano.

3. Phố tán xạ Raman

Khi lượng tử ánh sáng *hv* đến va chạm với phân tử có thể xảy ra quá trình tán xạ. Nếu tương tác xảy ra với năng lượng tán xạ không thay đổi (đàn hồi) thì gọi là tán xạ Rayleigh. Nếu tương tác khi có sự trao đổi năng lượng với dao động của phân tử (không đàn hồi) được gọi là tán xạ Raman.

Bằng cách chọn ánh sáng tới là ánh sáng trong vùng nhìn thấy để ghi phổ Raman của các chất, ta sẽ thu nhận được các thông tin về dao động của phân tử; nghĩa là từ phổ Raman, chúng ta có thể quan sát thấy các mode dao động đặc trưng cho tinh thể tương ứng.

Khi kích thích một mẫu vật bằng nguồn sáng có bước sóng v_0 (tương ứng với photon có năng lượng hv₀), có thể xảy ra các quá trình tán xạ như sau:

+) Nếu photon tới mất mát năng lượng trên dao động (có năng lượng giả hạt là hv_v) thì photon tán xạ có năng lượng $h(v_0-v_v)$, nhỏ hơn năng lượng của photon kích thích.Vạch tán xạ được gọi là vạch tán xạ Raman Stokes.

+) Nếu photon tới không mất mát năng lượng trên dao động thì photon tán xạ có năng lượng giữ nguyên là hv0 như năng lượng của photon kích thích. Trường hợp này được gọi là tán xạ Rayleigh.

+) Nếu photon tới nhận thêm năng lượng từ dao động trong mẫu vật thì photon tán xạ có năng lượng h(v_0+v_v), lớn hơn năng lượng của photon kích thích. Vạch tán xạ được gọi là vạch tán xạ Raman anti–Stokes.

Hệ đo Raman điển hình sẽ gồm 4 phần chính như sau:

+ Nguồn kích thích (Tia laser)

+ Hệ thống chiếu sáng mẫu và hệ thống quang thu ánh sáng tán xạ

+ Bộ chọn bước sóng (bộ lọc hoặc quang phổ kế)

+ Đầu dò (đầu dò chuỗi diode quang, CCD hoặc PMT)

Sơ đồ một hệ máy quang phổ tán xạ Raman điển hình đã được chỉ ra trong hình 5. Nguồn kích thích thường được sử dụng cho hệ máy quang phổ Ramana có thể nằm trong vùng tử ngoại (UV), khả kiến (Vis) hoặc hồng ngoại gần (NIR). Các nguồn kích này đa phần sử dụng laser bởi đặc tính cường độ lớn và khả năng hội tụ được vào một điểm nhỏ trên mẫu. Ánh sáng laser phân cực và được xác định bởi tỷ lệ phân cực. Các loại laser thường được sử dụng cho hệ máy quang phổ Raman là laser khí argon phát bước sóng 514nm và 488nm, các laser Nd:YAG phát bước sóng 1064nm, các laser diode với nhiều bước sóng phát xạ khác nhau nhưng hay được sử dụng nhất là 633nm và 785nm. Ánh sáng laser từ nguồn kích được chiếu đến và hội tụ tại mẫu. Ánh sáng tán xạ từ mẫu sau đó được thu vào một thấu kính và đi qua bộ phận lọc nhiễu để thu phổ Raman của mẫu. Vì tín hiệu tán xạ Raman rất yếu nên khó khăn chính của quang phổ Raman là tách được tán xạ này ra khỏi tán xạ Rayleigh có cường

độ cao. Do đó, các hệ máy đo phổ tán xạ thường sử dụng bộ lọc nhiễu có sẵn để cắt dải phố \pm 80-120 cm⁻¹ từ vạch laser. Phương pháp này hiệu quả trong việc loại bỏ nhiễu nhưng không cho phép đo được các đỉnh Raman tần số thấp trong khoảng dưới 100 cm⁻¹.



Hình 5. Sơ đồ hệ máy quang phổ tán xạ Raman

Các phép đo phổ tán xạ Raman được tiến hành trên các hệ đo do nhóm NanoBioPhotonic (Viện Vật lý) tự lắp đặt và hệ đo Raman Spectroscopy (LabRAM HR 800, HORIBA Jobin Yvon – France) của Trung tâm Khoa học Vật liệu (CMS) -Trường Đại học Khoa học Tự nhiên. Hai hệ đều sử dụng nguồn kích laser 633nm. Hệ đo quang phổ Raman tại phòng thí nghiệm Nanobiophotonic, Trung tâm Điện tử học Lượng tử, Việt Vật lý, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt nam sử dụng laser He-Ni bước sóng 633 nm, công suất laser 10mW với thời gian tích hợp là 3s và kích thước điểm laser là 14 μm.

4. Phép đo phố hấp thụ

Phổ hấp thụ là đường biểu diễn sự phụ thuộc của hệ số hấp thụ α của môi trường vật vào bước sóng của ánh sáng tới.

Chiếu một chùm tia sáng đơn sắc có cường độ I0 song song vào một môi trường vật chất có bề dày l (cm) và nồng độ C (mol/l), chùm tia này sẽ bị môi trường hấp thụ và truyền qua. Cường độ I của chùm tia truyền qua môi trường này bị giảm theo định luật Lambert - Beer:

$$\ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = k\mu \qquad \text{hay:} \qquad \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon lC \tag{4}$$

Trong đó: k- là hệ số hấp thụ

 μ - số mol chất nghiên cứu đặt trên đường đi của bức xạ

Đại lượng $\ln\left(\frac{I_0}{I}\right)$ gọi là mật độ quang (D) hay độ hấp thụ (A), ε là hệ số tắt có

giá trị bằng mật độ quang của dung dịch khi nồng độ chất hấp thụ bằng một đơn vị và độ dày chất hấp thụ bằng một đơn vị. Hệ số ε chỉ phụ thuộc vào vật liệu hấp thụ và bước sóng.

Độ truyền qua của môi trường: $T = \frac{I_0}{I}$

Nguyên tắc đo phổ hấp thụ:

Nếu ta gửi một bức xạ đơn sắc cường độ $I_0(v)$ tới một mẫu đồng thể có độ dài l, cường độ I(v) còn lại ở lối ra khỏi mẫu thì nhỏ hơn I₀(v). Thường thường ta quan tâm tới độ truyền qua T (v) = I(v)/ I₀(v). Đôi khi người ta quan tâm tới độ hấp thụ A(v) = log₁₀ T(v). Các phổ được vẽ với các thiết bị truyền thống là với "chùm sáng đúp" cho một cách trực tiếp độ truyền qua T(v). Với kỹ thuật máy tính, hiện nay người ta cũng dùng một cách dễ dàng cả độ truyền qua và độ hấp thụ.

Các máy quang phổ được dùng, giống như sự bố trí các máy tán sắc, gồm các lăng kính NaCl hoặc tốt hơn là các cách tử với các kính lọc giao thoa. Hệ quang học với hai chùm tia cho phép nhận được trực tiếp tỷ lệ I / I_{ref.} giữa cường độ I của chùm đã xuyên qua mẫu và cường độ I của chùm đã xuyên qua phần mẫu so sánh. Sự so sánh trực tiếp này cho phép bảo đảm rằng phổ I (v) và I _{ref.} (v) được ghi trong cùng một điều kiện.. Các phép đo phổ hấp thụ được tiến hành trên hệ máy quang phổ UV thuộc phòng Vật lý Chất rắn, Trường Đại học Sư Phạm - Đại học Thái Nguyên. Sơ đồ hệ đo hấp thụ được trình bày trên hình 6



Hình 6. Sơ đồ hệ đo hấp thụ quang UV-Vis

5. Phép đo phổ huỳnh quang

Phổ quang huỳnh quang cũng là một phương pháp rất hiệu quả để nghiên cứu tính chất quang của vật liệu. Hiện tượng huỳnh quang có nguồn gốc từ các chuyển dời bức xạ giữa các mức năng lượng của điện tử khi vật liệu bị kích thích. Phổ quang huỳnh quang biểu diễn sự phụ thuộc của cường độ huỳnh quang vào bước sóng phát xạ dưới ánh sáng kích thích có bước sóng nhất định nào đó, nó cung cấp thông tin về chuyển dời quang trong cấu trúc năng lượng của vật liệu, về đặc trưng phát xạ của chúng như vị trí, năng lượng của đỉnh phát xạ, độ rộng bán phổ và cường độ phát xạ. Qua đó có thể đánh giá về màu phát xạ, độ đơn sắc, phân bố kích thước hạt, khi kết hợp với phép đo hấp thụ quang có thể đánh giá hiệu suất phát xạ của các vật liệu quang.

Phổ huỳnh quang là hàm phân bố năng lượng bức xạ của chất huỳnh quang theo tần số hay bước sóng. Phổ huỳnh quang phụ thuộc vào thành phần và cấu trúc của các tâm bức xạ và các tác nhân bên ngoài và có một số đặc điểm sau:

- Tần số huỳnh quang luôn bé hơn tần số của ánh sáng kích thích. Nghĩa là năng lượng huỳnh quang nhỏ hơn năng lượng dùng để kích thích huỳnh quang. Độ dịch của đỉnh phổ huỳnh quang so bới đỉnh hay bờ hấp thụ được gọi là độ dịch Stokes.

 Dạng phổ huỳnh quang không phụ thuộc vào năng lượng ánh sáng kích thích mà chỉ phụ thuộc vào bản chất của vật liệu phát quang.



Hình 7. Cấu hình chi tiết của một máy phổ kế huỳnh quang Carry Eclipse Phổ huỳnh quang của các mẫu được đo trên phổ kế huỳnh quang Carry

Eclipse, nguồn kích là đèn Xenon tại Viện Vật lý, Viện khoa học và Công nghệ Việt Nam; và hệ đo huỳnh quang nhãn hiệu FS 920 (Ediburgh - Anh) có tại phòng thí nghiệm Quang học và Quang phổ - Khoa Vật lý, Trường Đại học Sư phạm - Đại học Thái Nguyên. Các hệ huỳnh quang này đều có nguồn sáng kích thích, hai máy đơn sắc có cách tử kép.

 Nguồn sáng kích thích là một đèn Xenon được nuôi bằng nguồn và được đặt trong hộp bảo vệ cùng với quạt làm nguội.

- Máy đơn sắc thứ nhất tạo nguồn đơn sắc kích thích cho phép thay đổi bước sóng kích thích vào mẫu, máy đơn sắc thứ hai để phân tích tín hiệu phát ra từ mẫu.

Ánh sáng từ đèn xenon (công suất 450W) được chiếu qua máy đơn sắc thứ nhất sau đó tới mẫu. Tín hiệu huỳnh quang từ mẫu phát ra được phân tích qua máy đơn sắc thứ 2 và được thu bởi bộ nhân quang điện, sau đó qua bộ tách sóng tín hiệu chuẩn và cuối cùng là được đưa vào bộ xử lí. Bộ xử lí vừa có chức năng phân tích tín hiệu thu được, vừa có chức năng điều khiển hệ máy đơn sắc. Tín hiệu thu được từ mẫu sẽ được ghép nối với máy tính. Một photodiode được đặt trước mẫu để theo dõi sự thay đổi công suất nguồn sáng kích thích. Cấu hình của các hệ huỳnh quang compact được trình bày trên hình 7.

6. Phép đo thời gian sống huỳnh quang (huỳnh quang phân giải thời gian)

Các phép đo quang phổ huỳnh quang có thể được chia thành hai loại: huỳnh quang trạng thái dừng (steady-state) và huỳnh quang phân giải thời gian (timeresloved). Các phép đo trạng thái dừng, phép đo phổ biến nhất, được thực hiện với sự kích thích và quan sát liên tục. Mẫu sẽ được kích thích với chùm sáng chiếu liên tục, cường độ hay phổ phát xạ cũng sẽ được ghi nhận liên tục (hình 8). Còn phép đo phân giải thời gian thường được sử dụng để đo suy giảm cường độ. Đối với phép đo này, mẫu được chiếu với xung ánh sáng có độ rộng xung thường ngắn hơn nhiều so với thời gian suy giảm phát quang của mẫu. Sự suy giảm cường độ này được ghi nhận với hệ thu nhanh, cho phép cường độ huỳnh quang hay suy giảm huỳnh quang dị hướng được đo trong thời gian cõ nano giây hoặc ngắn hơn.



Hình 8. So sánh giữa phép đo quang phổ huỳnh quang trạng thái dừng (trái) và quang phổ phân giải thời gian (phải).

Như đã trình bày trong chương 1, thời gian sống của mức kích thích là nghịch đảo của xác suất phát xạ tự nhiên của chuyển dời phát xạ đó. Ngay sau quá trình kích thích, mật độ tích lũy điện tử ở trạng thái kích thích sẽ suy giảm (quá trình phục hồi trạng thái) theo thời gian. Thời gian sống hay thời gian suy giảm phát quang là một thông số động học có ý nghĩa quan trọng. Giả sử một mẫu phát quang được kích thích bằng một xung ánh sáng, kết quả là có một độ tích lũy ban đầu n(0) trên trạng thái kích thích. Độ tích lũy trên trạng thái kích thích sẽ giảm dần với tốc độ suy giảm $\Gamma + k_{nr}$ (công thức 1.17)

$$\frac{dn(t)}{dt} = \left(\Gamma + k_{nr}\right)n(t) \tag{5}$$

Thời gian sống phát quang τ . Được biểu diễn theo biểu thức 1.20, được tính tại thời điểm cường độ phát quang cực đại giảm đi e lần (I_0/e) hoặc từ độ dốc của đường thực nghiệm theo thang logarit cơ số 10. Tuy nhiên thời gian sống phát quang đo được không phải khi nào cũng có dạng đơn hàm e mũ (single exponential), nó có thể có dạng đa hàm e mũ (multi exponential) hay dưới dạng không phải đơn hàm e mũ (non-single exponential). Do đó từ giá trị thực nghiệm chúng ta phải đưa ra các giả thuyết mô hình một tâm phát xạ, hai tâm phát xạ hay ba tâm phát xạ cho phù hợp và khớp dữ liệu thực nghiệm theo nó. Thời gian sống là tổng số thời gian trung bình trên trạng thái kích thích sau khi mẫu được kích thích. Điều này có thể được thấy được bằng cách tính thời gian trung bình $\langle t \rangle$ trong trạng

thái kích thích. Giá trị này được tính bằng cách lấy trung bình thời gian qua sự suy giảm cường độ của mẫu:

$$\langle t \rangle = \frac{\int_{0}^{\infty} tI(t)dt}{\int_{0}^{\infty} I(t)dt} = \frac{\int_{0}^{\infty} tI_{0} \exp(-t/\tau)dt}{\int_{0}^{\infty} I_{0} \exp(-t/\tau)dt} = \frac{\int_{0}^{\infty} t \exp(-t/\tau)dt}{\int_{0}^{\infty} \exp(-t/\tau)dt}$$
(6)

Đối với dạng suy giảm đơn hàm e mũ thì thời gian trung bình trên trạng thái kích thích bằng thời gian sống:

$$\langle t \rangle = \tau$$
 (7)

Tuy nhiên, thời gian sống này có thể là một hàm phức tạp của các tham số mô tả cường độ suy giảm thực tế. Ghi nhận thời gian sống huỳnh quang ở một vùng phổ nào đó cho phép đoán nhận về bản chất của chuyển dời phát quang, hay quá trình tái hợp điện tử – lỗ trống. Khi so sánh cường độ huỳnh quang giữa các dải phổ thành phần tại từng thời điểm ghi nhận tín hiệu huỳnh quang sẽ thấy tốc độ tái hợp hay xác suất chuyển dời của từng quá trình tương ứng, trong một tổng thể gồm nhiều quá trình tái hợp chuyển dời sau khi vật liệu bị kích thích. Mục đích của phổ huỳnh quang phân giải thời gian để nghiên cứu các tính chất động học của mẫu, tính chất truyền năng lượng, tính chất huỳnh quang.

Thời gian sống phát huỳnh quang được đo bằng phố kế huỳnh quang phân giải theo thời gian. Có hai phương pháp đo huỳnh quang phân giải thời gian được phát triển đó là phép đo miền tần số và phép đo miền thời gian. Các phép đo thời gian sống được thực hiện trên hệ đo tại viện Vật lý, sử dụng nguồn kích thích là diode phát quang (LED) có bước sóng 405 nm. Hệ làm việc dựa trên nguyên tắc đếm đơn photon tương quan thời gian (time-correlated single photon counting - TCSPC). Chuẩn bị mẫu đo phổ huỳnh quang phân giải thời gian cũng giống như chuẩn bị mẫu đo phổ huỳnh quang phân giải thời gian, nó hoạt động trên cơ sở phát hiện đơn photon trong từng chu kỳ tín hiệu của ánh sáng kích thích, đo thời gian phát hiện photon và dựng lại dạng xung từ các tín hiệu đo trong các khoảng thời gian độc lập với nhau, tức là xây dựng lại biểu đồ cường độ tín hiệu theo thời gian. Điều kiện cơ bản của phép đo TCSPC là tín hiệu mẫu phải rất nhanh, có độ lặp lại cao và đủ yếu sao cho mỗi chu kỳ của tín hiệu không có nhiều hơn 1 photon được phát

hiện. Dựa trên khả năng đáp ứng của các thiết bị trong hệ TCSPC hiện nay thì mức phát hiện tối ưu cần đạt là 1 photon trên 100 xung kích thích.

Hình 9 mô tả nguyên lý chung của một hệ đo TCSPC, trong mỗi chu kỳ tín hiệu chỉ có 1 xung đơn photon được phân bố một cách ngẫu nhiên, có nhiều chu kỳ tín hiệu thậm chí còn không có xung photon nào. Khi một photon được phát hiện thì thời gian tương ứng khi phát hiện đơn photon trong chu kỳ tín hiệu sẽ được ghi nhận. Sự kiện này sẽ được ghi trong bộ nhớ có địa chỉ tương ứng với thời gian phát hiện photon, các photon trong các chu kỳ tín hiệu khác nhau nhưng nếu có cùng thời gian phát hiện thì được xếp vào cùng một kênh thời gian theo cơ chế cộng dồn.

Sau rất nhiều chu kỳ tín hiệu xung huỳnh quang sẽ được tổng hợp xây dựng lại trong bộ nhớ và hiển thị ra màn hình. Trong trường hợp đếm tốc độ cao thì các kênh thời gian cũng phải được điều chỉnh ngắn hơn để thỏa mãn điều kiện mỗi chu kỳ tín hiệu chỉ phát hiện được không quá 1 một photon. Với nguyên lý như vậy mà kỹ thuật TCSPC có khả năng ghi nhận những tín hiệu ánh sáng rất nhanh và rất yếu.

Để đáp ứng được nguyên lý hoạt động nói trên, các hệ TCSPC được trang bị những công cụ hết sức đặc thù như bộ chọn ngưỡng phân phần không đổi CFD (Constant Fraction Discriminator) và bộ biến đổi thời gian biên độ TAC (Time to Amplitude Converter), bộ phân tích đa kênh MCA (Multichannel Analyzer)...Hình 2.10 trình bày phép đo suy giảm huỳnh quang sử dụng TCSPC.





Hình 9. Nguyên lý tổng quát của kỹ thuật đếm đơn photon tương quan thời gian

Hình 10. Cường độ huỳnh quang phân giải theo thời gian sử dụng TCSPC

Các ví dụ về hệ TCSPC để đo huỳnh quang phân giải theo thời gian là hệ TCSPC có ở Trung tâm Điện tử lượng tử, Viện Vật lý, Viện hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Hệ TCSPC ở Viện Vật lý sử dụng nguồn kích laser diode phát xung pico giây tại bước sóng 405 nm, tần số lặp lại có thể thay đổi được từ 4 - 50 MHz, độ rộng xung dưới 100 ps. Detector thu xung photon được sử dụng là PMT

R7400U của Hamamatsu, thời gian đáp ứng là 700 ps và card FPGA đọc tín hiệu ra máy tính.

7. Quang phổ năng lượng tia X (Xray photoelectron spectroscopy – XPS)

Quang phổ quang điện tử tia X (XPS) còn được gọi là quang phổ điện tử để phân tích hóa học (ESCA). Phương pháp này được phát triển vào những năm 1960 bởi nhà khoa học người Thụy Điển Kai Siegbahn. Năm 1981, Kai Siegbahn đoạt giải Nobel Vật lý nhờ đóng góp đáng kể vào lý thuyết và công nghệ quang phổ quang điện tử. Trong hơn 30 năm, quang phổ quang điện tử tia X đã có những bước phát triển vượt bậc cả về lý thuyết và công nghệ thực nghiệm. XPS đã được sử dụng chủ yếu để phân tích định tính các nguyên tố hóa học ngay từ đầu, và đã phát triển thành một phương tiện quan trọng để phân tích định tính, bán định lượng và phân tích hóa trị nguyên tố của các nguyên tố bề mặt. Lĩnh vực nghiên cứu XPS không còn giới hạn trong phân tích hóa học truyền thống, mà mở rộng sang lĩnh vực vật liệu phát triển nhanh chóng của thời hiện đại.

Nguyên tắc cơ bản của hoạt động của máy quang phổ năng lượng tia X:

Máy quang phổ năng lượng tia X là một phụ kiện của kính hiển vi điện tử quét. Nguyên tắc là các điện tử năng lượng cao phát ra từ súng điện tử được thấu kính điện từ hai giai đoạn trong hệ thống quang học điện tử hội tụ thành chùm điện tử rất mịn để kích thích mẫu trong buồng mẫu, do đó tạo ra các điện tử tán xạ ngược, bao gồm các điện tử phụ, điện tử Auger, sự hấp thụ điện tử, điện tử truyền tải, tia X và huỳnh quang catốt. Nếu photon tia X được nhận bởi máy dò Si (Li), tín hiệu xung điện sẽ được đưa ra. Vì năng lượng của photon tia X là khác nhau (năng lượng của một phần tử là bất biến), nó được khuếch đại và định hình để tạo ra một máy phân tích xung đa kênh. Hình ảnh có thể được quan sát phù hợp với năng lượng tia X đặc trưng. Một bản đồ năng lượng nhất định đại diện cho một yếu tố nhất định, và mức đỉnh trên phổ phản ánh hàm lượng của nguyên tố trong mẫu (số lượng tử). Đây là nguyên lý cơ bản của máy quang phổ năng lượng tia X.

Cấu tạo của máy quang phố năng lượng tia X:

Máy quang phổ bao gồm một bộ tách sóng bán dẫn, một bộ tiền khuếch đại và một bộ phân tích xung đa kênh. Nó sử dụng năng lượng của các photon tia X để phân tích nguyên tố. Các photon tia X được nhận bởi một máy dò silicon Si (Li) trôi nổi liti và một tín hiệu xung điện được đưa ra. Biên độ của tín hiệu thay đổi theo năng lượng của các photon tia X. Sau khi tín hiệu xung được khuếch đại và định hình bởi bộ khuếch đại, nó được gửi đến máy phân tích chiều cao xung đa kênh, sau đó loại và chiều cao của mẫu được phân biệt theo năng lượng và cường độ của các photon tia X.

Quang phổ năng lượng tia X dùng để phân tích định tính và phân chia định lượng các nguyên tố, thậm chí có thể dùng để phân tích bề mặt rắn và nhận dạng cấu trúc phức hợp. Nó cung cấp phép đo chính xác về sự chuyển dịch hóa học của năng lượng liên kết điện tử của lớp vỏ bên trong và cung cấp thông tin về liên kết hóa học và sự phân bố điện tích. Những thay đổi trong cấu trúc hóa học và những thay đổi trong trạng thái oxy hóa của hợp chất có thể gây ra sự chuyển động đều đặn của vị trí đỉnh của chùm điện tử. Theo đó, cấu trúc và thành phần hóa học của chất hữu cơ và chất vô cơ có thể được phân tích.

Quang phổ năng lượng tia X được thực hiện trên hệ đo Thermo VG Escalab 250 (Đại học Quốc gia Singapore).

8. Phương pháp đo tán xạ ánh sáng động học (Dynamic Lighấp thụ Scattering -DLS) và thế Zeta

Kích thước hạt và phân bố kích thước hạt là những thông số quan trọng trong việc kiểm tra độ ổn định của hạt nano. Phương pháp DLS là phương pháp hữu hiệu để đo độ phân bố kích thước hạt. Phương pháp này có thể đo được kích thước của các hạt siêu nhỏ, thậm chí nhỏ hơn 1nm. Các hạt cầu ở trong môi trường lỏng như: nước, ethanol... chuyển động hỗn độn và va chạm với nhau theo chuyển động Brown. Khi chiếu chùm ánh sáng đơn sắc như laser vào dung dịch các hạt dạng cầu đang chuyển động Brown sẽ gây ra dịch chuyển Doppler khi ánh sáng chạm tới hạt, làm thay đổi bước sóng của ánh sáng tới. Sự thay đổi này có liên quan tới kích thước hạt.Chúng ta có thể tính toán được sự phân bố kích thước hạt bằng cách đưa ra mô tả chuyển động của các hạt này trong môi trường, đo được hệ số khuếch tán của các hạt bằng cách sử dụng hàm tương quan. Từ kết quả đo sự khuếch tán này có thể biến đổi thành sự phân bố kích thước hạt bằng cách sử dụng công thức Stokes-Einstein [83]:

 $D = kT/6\pi\eta R_h$

(8)

Trong đó:D là hệ số khuếch tán,T là nhiệt độ R_h là bán kính thủy động

K là hằng số Boltzmann

η là độ nhớt của môi trường phân tán

Theo như công thức trên có thể thấy bán kính thủy động R_h là bán kính thể hiện thuộc tính khuếch tán của hạt và có thể tính toán được từ công thức Stokes-Einstein. Thông thường các phân tử lớn trong dung dịch không phải ở dạng cầu, thường chuyển động và tương tác với nhau. Bán kính thủy động R_h của chúng bao gồm bán kính hạt lõi và bán kính bề mặt có thể được bao phủ bởi các polymer, các điện tích, hoạt động bề mặt (giống như sợi tóc)... Do đó bán kính thủy động sẽ lớn hơn so với bán kính xác định bằng phương pháp đo TEM.

Bán kính thủy động học (hydrodynamic radii) là bán kính được tính từ công thức Stockes-Einstein với giả thiết là một hạt rắn hình cầu có vận tốc khuếch tán bằng vận tốc khuếch tán của hạt nghiên cứu. Do đó, bán kính thủy động học thường lớn hơn bán kính thực của hạt do bán kính thủy động học tính cả kích thước các nhóm chức năng hoặc lớp bao có trên bề mặt hạt.

Phân bố kích thước theo số hạt (Size distribution by Number): đồ thị biểu diễn số hạt theo kích thước, có đỉnh cao nhất là thể hiện số hạt có cùng kích thước nhiều nhất.

Chỉ số đa phân tán (Polydispertion Index): Một thông số quan trọng của các hạt nano dạng huyền phù (colloidal) tronbg dung dịch là chỉ số đa phân tán được phản ánh qua giá trị PdI (Polydispertion Index) trong phép đo DLS. Các hạt có chỉ số PdI \leq 0,2 được coi là các hạt có độ đơn phân tán tốt, không có hiện tượng kết đám. Các hạt có chỉ số PdI > 0,2 được coi là bắt đầu có hiện tượng tụ đám.

Thế zeta:

Các hạt trong một hệ huyền phù ở dạng keo (colloidal) hoặc nhũ tương thường mang điện tích. Sự ổn định của các hạt keo trong dung dịch thường được xác định qua thế điện động zeta – gọi tắt là thế zeta – là thế điện động của các hạt keo xuất hiện trong phần khuếch tán của lớp điện kép ở ranh giới giữa pha rắn (hạt keo) và pha lỏng (dung dịch). Cấu tạo của hạt keo trong dung dịch gồm hai phần chủ yếu là nhân keo và lớp điện kép:

– Nhân keo: do rất nhiều phân tử, nguyên tử, hoặc ion đơn giản tập hợp lại, cũng có trường hợp do sự chia nhỏ của các hạt lớn hơn. Nhân keo có thể có cấu tạo tinh thể hoặc vô định hình, nhưng là phần vật chất ổn định, hầu như không thay đổi trong các quá trình biến động của hệ phân tán. Lớp điện kép: gồm 2 lớp tích điện trái dấu nhau, nhưng có cấu tạo phức tạp và luôn biến đổi dưới tác động bên ngoài (môi trường, pH, lực ion, nhiệt độ...).
Lớp điện kép được hình thành chủ yếu do sự hấp phụ.

Lớp điện tích kép gồm hai phần: một phần có bề dày cỡ đường kính của một ion, trong đó điện thế giảm đột ngột; và phần kia có điện thế thay đổi từ từ được gọi là phần khuếch tán. Hình 11 minh họa phân bố điện tích của một hạt keo có điện tích bề mặt âm với các tầng điện tích hấp phụ và khuếch tán bao quanh nhân keo trong dung dịch.



Hình 11. Phân bố điện tích trên bề mặt hạt keo tích điện âm

Hình 12. Minh họa thế điện động zeta gần bề mặt một hạt keo

Khi có sự di chuyển của hạt keo trong dung dịch (do sự khuếch tán hoặc dưới tác động của điện trường), thì lớp ion cũng di chuyển theo. Nhưng khi cách hạt keo một khoảng giới hạn nào đó thì lớp ion không di chuyển cùng hạt keo nữa.Khoảng cách này gọi là bề mặt trượt và giá trị thế đo được tại đó gọi là thế Zeta (thường ký hiệu là ζ – là thế điện động học).Nói tóm lại, thế zeta là một điện thế trong lớp kép phân giới/tiếp xúc tại vị trí của một bề mặt trượt so với khối chất dịch tách phần tiếp xúc với giao diện của hạt keo; hay đây là sự chênh lệch về điện thế giữa sự phân tán trung bình và lớp tĩnh của dịch được gắn vào hạt phân tán. Độ lớn điện thế này được minh họa như trên hình 12.

Thế Zeta là đại lượng đặc trưng cho khả năng bền vững của hệ dung dịch các hạt keo. Hệ keo bền vững thì lực đẩy giữa các hạt keo phải lớn hay độ lớn của thế zeta càng lớn. Các yếu tố ảnh hưởng đến thế Zeta bao gồm: yếu tố ảnh hưởng trực tiếp là pH, ảnh hưởng của chất điện ly, ảnh hưởng bởi nồng độ, nhiệt độ và bản chất môi trường phân tán. Ý nghĩa của thế zeta là ở chỗ giá trị của nó liên quan đến tính ổn định của các hạt keo trong dung dịch, điện thế zeta chỉ ra mức độ lực đẩy giữa các phân tử nạp điện tích tương tự, tiếp giáp. Đối với những phân tử và các hạt vừa đủ nhỏ, một

điện thế zeta cao sẽ đảm bảo tính ổn định, nghĩa là dung dịch hoặc chất phân tán sẽ kìm hãm lực kết dính. Nếu hiệu điện thế thấp thì lực hút sẽ thắng lực đẩy và các hạt trong dung dịch sẽ bị kết đám với nhau. Vì vậy, những chất keo có điện thế zeta cao (cho cả trường hợp âm hoặc dương) là những chất được ổn định trong khi các chất keo có các điện thế zeta thấp lại có xu hướng đông tụ [84].Các nghiên cứu cho thấy, thông thường để giữ cho một hệ keo ở trạng thái đơn phân tán thì thế zeta cần thiết là cỡ 25 mV. Bảng 1 trình bày độ ổn định của các hạt keo trong dung dịch phụ thuộc vào thế zeta.

Thế zeta (mV)	Tính chất ổn định của các hạt keo trong dung dịch
Từ 0 ± 5	Đông tụ hoặc kết kết dính nhanh
$T\dot{u} \pm 10 \pm 30$	Tính ổn định bắt đầu
$T\dot{u}\pm 30\pm 40$	Tính ổn định trung bình
$T\dot{u} \pm 40 \pm 60$	Tính ổn định tốt
$Trên \pm 61$	Tính ổn định rất tốt

Bảng 1. Độ ổn định của các hạt keo trong dung dịch phụ thuộc vào thế zeta [85]

Phân bố kích thước hạt, độ đơn phân tán và thế zeta của các mẫu chế tạo được đo bởi máy đo thế Zeta và kích thước hạt Zetasizer Nano ZS của hãng Malvern (UK) có tại Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Dựa vào các thông số trên, các lượng chất ban đầu dùng để chế tạo mẫu sẽ được điều chỉnh để có chất lượng mẫu tốt nhất.