

OPTICAL CHARACTERIZATIONS OF CdS/ZnS AND CdS/ZnS/SiO₂ NANOPARTICLES FOR LABELLING APPLICATIONS

Chu Anh Tuan^{1,2}, Vu Thi Kim Lien^{3,4}, Vu Van Khai⁵, Dương Thị Phương Chi⁶, Lê Tiến Hà⁷, Chu Việt Hà^{6*}

¹Graduate University of Science and Technology, ²Vietnam University of Traditional Medicine,

³Institute of Theoretical and Applied Research - Duy Tan University, Hanoi,

⁴Faculty of Natural Sciences, Duy Tan University, Da Nang, ⁵Hanoi University of Civil Engineering (HUCE),

⁶TNU - University of Education, ⁷TNU - University of Sciences

ARTICLE INFO		ABSTRACT
Received:	11/5/2023	Semiconductor compounds of the A ^{II} B ^{VI} group have long been the subject of research interest in the fabrication of nanomaterials. For application purposes, semiconductor nanoparticles or quantum dots based on these semiconductors are often fabricated as core/shell structures to increase fluorescence efficiency. Adding a silica shell to these nanoparticles will limit the flicker fluorescence and toxicity of the quantum dots, further expanding the biocompatibility for marker applications. In this study, colloidal CdS/ZnS nanoparticles were fabricated directly in an aqueous medium for fluorescence emission in the blue region. The CdS/ZnS/SiO ₂ nanoparticles were then prepared by silica coating for the CdS/ZnS nanoparticles via the Stöber method. The fluorescence intensity of CdS/ZnS/SiO ₂ nanoparticles depends on the formation of a SiO ₂ shell surrounding the CdS/ZnS nanoparticles or on the catalyst present in the reaction. The luminescence lifetime of CdS/ZnS/SiO ₂ nanoparticles was determined to be longer than that of CdS/ZnS nanoparticles, which is suitable for marker applications.
Revised:	13/6/2023	
Published:	13/6/2023	
KEYWORDS		
CdS/ZnS		
CdS/ZnS/SiO ₂		
Citrate		
Lifetime		
Silica nanoparticles		

TÍNH CHẤT QUANG CỦA CÁC HẠT NANO BÁN DẪN CdS/ZnS VÀ CdS/ZnS BỌC SILICA CHO CÁC ỨNG DỤNG ĐÁNH DẤU

Chu Anh Tuấn^{1,2}, Vũ Thị Kim Liên^{3,4}, Vũ Văn Khải⁵, Dương Thị Phương Chi⁶, Lê Tiến Hà⁷, Chu Việt Hà^{6*}

¹Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, ²Đại học Y học Cổ truyền Việt Nam,

³Viện Nghiên cứu Lý thuyết và Ứng dụng - Đại học Duy Tân, Hà Nội, ⁴Khoa Khoa học Tự nhiên - Đại học Duy Tân,

Đà Nẵng, ⁵Trường Đại học Xây dựng, ⁶Trường Đại học Sư phạm - ĐH Thái Nguyên, ⁷Trường Đại học Khoa học - ĐH Thái Nguyên

THÔNG TIN BÀI BÁO		TÓM TẮT
Ngày nhận bài:	11/5/2023	Các hợp chất bán dẫn nhóm A ^{II} B ^{VI} từ lâu là đối tượng được quan tâm nghiên cứu trong chế tạo vật liệu nano. Để phục vụ cho các mục đích ứng dụng, các hạt nano bán dẫn hay các chấm lượng tử dựa trên các loại bán dẫn này thường được chế tạo dưới dạng cấu trúc lõi/vỏ để tăng hiệu suất huỳnh quang. Việc bọc thêm một lớp vỏ silica cho các hạt nano này sẽ hạn chế huỳnh quang nhấp nháy và độ độc hại của các chấm lượng tử, hơn nữa sẽ tăng tính hợp sinh cho các ứng dụng đánh dấu. Trong nghiên cứu này, các hạt nano CdS/ZnS dạng keo được chế tạo trực tiếp trong môi trường nước cho phát xạ huỳnh quang trong vùng xanh. Các hạt nano CdS/ZnS/SiO ₂ sau đó được chế tạo bằng cách bọc vỏ silica cho các hạt nano CdS/ZnS qua phương pháp Stöber. Cường độ huỳnh quang của các hạt nano CdS/ZnS/SiO ₂ phụ thuộc vào sự tạo thành vỏ SiO ₂ bao quanh các hạt nano CdS/ZnS hay phụ thuộc vào chất xúc tác có trong phản ứng. Thời gian sống phát quang của các hạt nano CdS/ZnS/SiO ₂ được xác định dài hơn so với thời gian sống phát quang của các hạt nano CdS/ZnS, thích hợp cho các ứng dụng đánh dấu.
Ngày hoàn thiện:	13/6/2023	
Ngày đăng:	13/6/2023	
TỪ KHÓA		
CdS/ZnS		
CdS/ZnS/SiO ₂		
Citrate		
Nano silica		
Thời gian sống		

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.7922>

* Corresponding author. Email: chuviettha@tnue.edu.vn

1. Giới thiệu

Ngày nay, các vật liệu bán dẫn kích thước nano mét đã được biết đến là hệ vật liệu có nhiều tính chất thú vị và độc đáo với các khả năng ứng dụng rộng rãi trong các lĩnh vực như thiết bị phát sáng, pin mặt trời, điện tử, quang học phi tuyến, xúc tác, và dẫn nhàn huỳnh quang và sinh học [1] – [5]. Các hợp chất bán dẫn nhóm A^{II}B^{VI} đã và đang là đối tượng được quan tâm hàng đầu trong chế tạo vật liệu nano như ZnS, CdS, CdSe,... Đây là các vật liệu bán dẫn vùng cấm thẳng, độ rộng vùng cấm tương ứng với phát xạ ở các bước sóng từ vùng tử ngoại gần đến vùng nhìn thấy và hồng ngoại gần thích hợp với nhiều nguồn laser dùng trong thực nghiệm; hơn nữa các vật liệu này lại có độ bền nhiệt độ cao. Để nghiên cứu cho các mục đích ứng dụng, các chấm lượng tử dựa trên các loại bán dẫn này thường được chế tạo dưới dạng cấu trúc lõi/vỏ để tăng hiệu suất phát xạ như CdSe/CdS, CdTe/CdS, CdS/ZnS với độ rộng vùng cấm của bán dẫn vỏ lớn hơn độ rộng vùng cấm của bán dẫn lõi.

Nhiều nghiên cứu chỉ ra các chấm lượng tử có đặc điểm là huỳnh quang bị nhấp nháy và có độ độc hại nhất định. Do đó việc hạn chế các nhược điểm của chấm lượng tử vẫn là vấn đề tiếp tục được quan tâm. Những vấn đề này thường được giải quyết bằng cách tạo ra các lớp trung gian hoặc các lớp vỏ bao quanh chấm lượng tử. Để thực hiện được điều này, lớp vỏ cần phải đảm bảo được sự ổn định, không làm thay đổi tính chất quang của chấm lượng tử và có khả năng gắn kết với các phần tử sinh học; ví dụ, vỏ kim loại không nặng hay lớp vỏ silica trong suốt SiO₂ là các lựa chọn cần thiết. Silica là một trong những lựa chọn tốt để cải thiện những hạn chế của chấm lượng tử bởi đặc tính trơ về mặt hóa học, không bị ảnh hưởng bởi phản ứng oxi hóa khử bề mặt của lõi. Những đặc tính này đã làm cho silica trở thành một trong những nguyên tố được sử dụng rộng rãi nhất trong hóa học nano, đặc biệt là để sửa đổi bề mặt. Việc sử dụng lớp phủ silica cũng có thể giải quyết một số vấn đề chính liên quan đến việc sử dụng thực tế chấm lượng tử trong các ứng dụng sinh học. Ví dụ, lớp phủ silica có thể giải quyết các vấn đề liên quan đến hiện ảnh và sự bất ổn định dạng keo của các chấm lượng tử trong môi trường khắc nghiệt và độc tính của chấm lượng tử [6] – [8].

Các phương pháp chế tạo hạt silica được biết đến là khá đơn giản với kích thước có thể điều khiển được, và có thể phân tán tốt trong các môi trường sinh học và trong suốt đối với vùng ánh sáng nhìn thấy, do đó phát xạ của chấm lượng tử không bị ảnh hưởng bởi lớp vỏ silica. Các hạt nano silica chứa chấm lượng tử hứa hẹn có độ chói và khuếch đại tín hiệu quang cao so với các hạt chấm lượng tử đơn lẻ. Điều này cũng sẽ làm cải thiện đáng kể độ nhạy của các phép phân tích [1], [6].

Mặc dù đã có nhiều nghiên cứu về chế tạo và các tính chất quang của các hạt nano silica chứa các chấm lượng tử, nhưng một vấn đề phổ biến còn đang tồn tại đó là hiệu suất huỳnh quang của chúng bị giảm đáng kể sau khi bọc vỏ silica, do đó vẫn rất cần các nghiên cứu tiếp theo để đưa chúng vào các ứng dụng thực tiễn. Bài báo này thực hiện nghiên cứu chế tạo và tính chất quang của các hạt nano CdS/ZnS và CdS/ZnS bọc silica (CdS/ZnS /SiO₂) trong môi trường nước và ethanol cho các ứng dụng đánh dấu huỳnh quang. Kết quả cho thấy, cường độ huỳnh quang của các hạt nano CdS/ZnS/SiO₂ phụ thuộc sự tạo thành vỏ SiO₂ bao quanh các hạt nano CdS/ZnS hay phụ thuộc vào chất xúc tác có trong phản ứng. Thời gian sống phát quang của các hạt nano CdS/ZnS/SiO₂ được xác định dài hơn so với thời gian sống phát quang của các hạt nano CdS/ZnS.

2. Thực nghiệm và phương pháp

Để chế tạo các hạt nano silica chứa các chấm lượng tử CdS/ZnS, nghiên cứu thực hiện tạo lớp vỏ bọc silica cho các chấm lượng tử CdS/ZnS đã được chế tạo trong môi trường nước trước đó. Các nghiên cứu cho thấy, tính chất quang của các chấm lượng tử bị ảnh hưởng khi phân tán chúng vào các môi trường với các giá trị pH khác nhau. Do đó, các phương pháp chế tạo cũng như hiệu quả của phương pháp bọc cũng phụ thuộc vào khả năng bị ảnh hưởng bởi các dung môi của chúng. Việc bọc các chấm lượng tử CdS/ZnS bằng lớp vỏ SiO₂ làm tăng ưu thế sử dụng các hạt này trong các ứng dụng y-sinh như làm chất đánh dấu huỳnh quang và hiện ảnh sinh học. Tuy

nhiên, trong thực nghiệm nghiên cứu của bài báo, các hạt nano chấm lượng tử CdS/ZnS được chế tạo sử dụng citrate làm chất bẫy nên chúng có nhóm chức carboxyl COO^- trên bề mặt; do đó các chấm lượng tử này tích điện âm trong dung dịch. Các nghiên cứu cho thấy, mạng silica được hình thành qua các quá trình thủy phân và ngưng tụ cũng mang điện tích âm [9], do đó việc đưa các chấm lượng tử vào trong nền silica sẽ gặp phải khó khăn vì các chấm lượng tử có thể có thể bị đẩy ra khỏi nền silica trong các quá trình chế tạo vì tích điện cùng dấu với mạng nền silica.

Do các chấm lượng tử CdS/ZnS và mạng nền silica cùng tích điện âm nên để đưa được các chấm lượng tử này vào trong một hạt nano silica thì cần phải có thêm một chất mang điện tích dương làm chất trung hòa điện tích của phản ứng để giữ chấm lượng tử trong nền silica. Chúng tôi sử dụng một hóa chất làm trung hòa điện tích bề mặt của các chấm lượng tử trước khi đưa vào mạng nền silica là chất aminopropyl triethoxysilane (APTES). Xúc tác cho các phản ứng thủy phân và ngưng tụ trong quá trình tạo hạt silica là NH_4OH . Quy trình chế tạo các hạt nano silica chứa chấm lượng tử CdS/ZnS được thực hiện theo các bước sau:

2.1. Chế tạo các chấm lượng tử CdS/ZnS

Hóa chất sử dụng bao gồm: Các hóa chất sử dụng bao gồm: bột lưu huỳnh, bohidruanatri (NaBH_4 , 99%), ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, còn nguyên chất), muối $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (99%), ZnCl_2 (98%), trihydroxy methyl aminomethane (Tris – chất được sử dụng trong các môi trường sinh học), nước cất (H_2O), $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (98%), axit sunfuric (H_2SO_4), axit clohidric (HCl), citrate (Trirodium citrate dehydrate - $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) đóng vai trò chất điều khiển kích thước hạt.

Bước 1: Quá trình tạo hạt CdS

- Thứ nhất, trisodium citrate dihydrate được cho vào dung dịch đệm tris – HCl đựng trong bình ba cổ. Sau đó nhỏ giọt dung dịch cadmium chloride có chứa các ion Cd^{2+} vào dung dịch trên trong điều kiện khuấy trộn mạnh để thu được dung dịch chứa các ion Cd^{2+} được bao quanh bởi các phân tử trisodium citrate.

- Khí H_2S bốc lên khi nhỏ chậm dung dịch H_2SO_4 0,05M vào dung dịch Na_2S trong điều kiện sục từ từ N_2 để tổng hợp các hạt nano CdS ở nhiệt độ ổn định:



- Khí H_2S được đưa theo dòng chảy của khí N_2 dẫn vào bình ba cổ phản ứng với các ion Cd^{2+} . Trong điều kiện khuấy trộn mạnh liên tục, các mầm tinh thể của các nano tinh thể CdS sẽ được hình thành và phát triển thành các nano tinh thể CdS. Lượng khí H_2S ban đầu dư tạo thêm liên kết treo S^{2-} trên bề mặt chấm CdS để chế tạo lớp vỏ ZnS sau này.

Bước 2: Quá trình tạo lớp vỏ bọc ZnS cho các hạt CdS

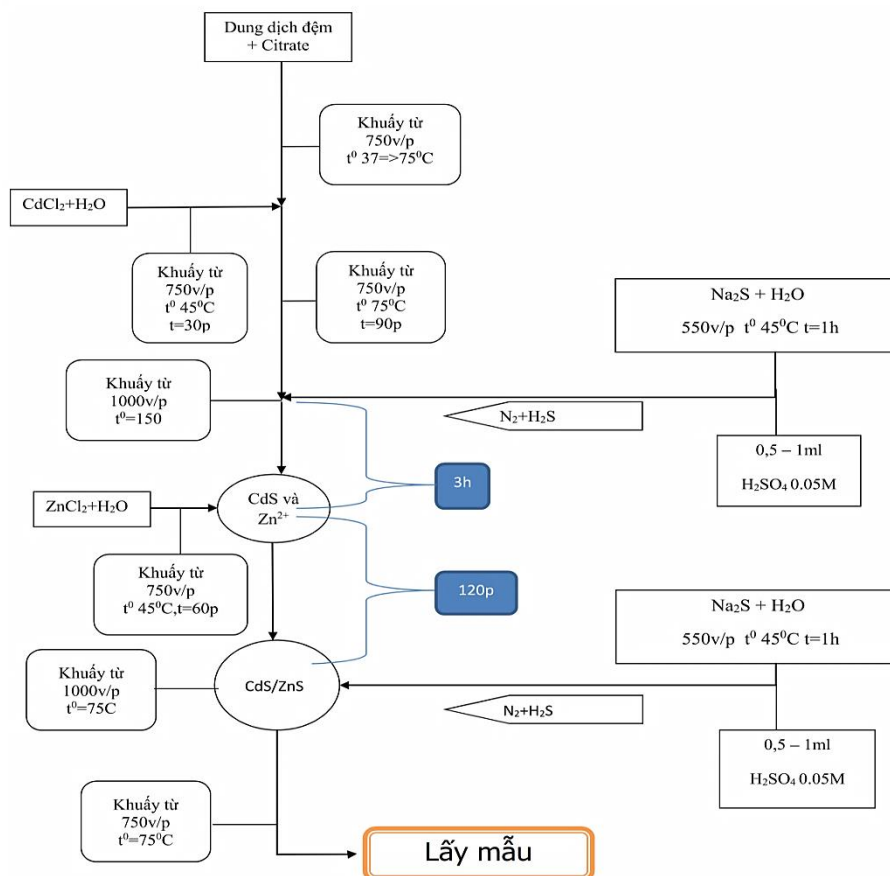
- Dung dịch ZnCl_2 có chứa Zn^{2+} được nhỏ từ từ vào trong bình 3 cổ trong điều kiện khuấy trộn mạnh. Tiếp tục tạo khí H_2S như trên, được dẫn sang bình 3 cổ phản ứng với Zn^{2+} tạo thành lớp vỏ bọc. Các bước chế tạo hạt nano CdS/ZnS được tóm tắt trên sơ đồ khối hình 1.

2.2. Bọc các hạt nano CdS/ZnS bởi lớp vỏ silica bằng phương pháp Stöber

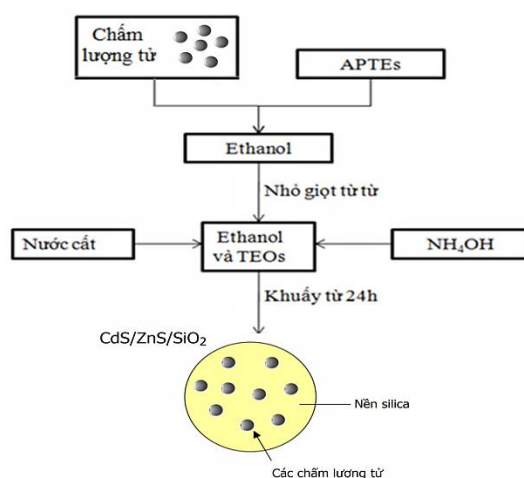
Các hạt nano chấm lượng tử CdS/ZnS sau khi chế tạo được bọc thêm lớp vỏ silica bằng phương pháp Stöber tạo thành các hạt nano silica chứa các tâm phát quang là các chấm lượng tử CdS/ZnS - gọi là các hạt nano CdS/ZnS/ SiO_2 . Nồng độ dung dịch chấm lượng tử CdS/ZnS được sử dụng cỡ 10^{12} mL^{-1} . Các hóa chất sử dụng để chế tạo các hạt nano CdS/ZnS/ SiO_2 bao gồm: Tiền chất của silic: tetraethyl orthosilicate (TEOS) - $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, chất làm trung hòa điện tích: aminopropyl triethoxysilane (APTES) - $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-\text{C}_3\text{H}_6\text{-NH}_2$, > 98%, ethanol - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Merck), xúc tác cho phản ứng sol-gel: Dung dịch ammoni hydroxyde - NH_4OH 28%. Các chấm lượng tử (QDs) CdS/ZnS được chế tạo trong nước và nước cất hai lần và nước khử ion.

Các bước chế tạo các hạt nano silica chứa các chấm lượng tử CdS/ZnS được thực hiện theo sơ đồ trên hình 2 với quy trình như sau: Lấy một lượng dung dịch QDs CdS/ZnS và APTES phân tán vào dung dịch ethanol, hỗn hợp được rung siêu âm trong vòng 5 phút ở điều kiện nhiệt độ phòng. Nhỏ từ từ hỗn hợp này vào một lượng dung dịch ethanol đã cho một lượng TEOS đang

khuấy từ. Sau đó, cho vào hỗn hợp dung dịch nước cất và xúc tác NH_4OH 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 CdS/ZnS ($\text{CdS}/\text{ZnS}/\text{SiO}_2$). Các hạt nano $\text{CdS}/\text{ZnS}/\text{SiO}_2$ được chế tạo với các tỷ lệ mol $\text{TEOS}:\text{Cd}:\text{NH}_4\text{OH}$ lần lượt là 1,5:4:1; 1,5:4:3, và 1,5:4:4,5. Quy trình chế tạo các hạt nano $\text{CdS}/\text{ZnS}/\text{SiO}_2$ được minh hoạt trên hình 2.



Hình 1. Sơ đồ quy trình chế tạo hạt nano chấm lượng tử CdS/ZnS

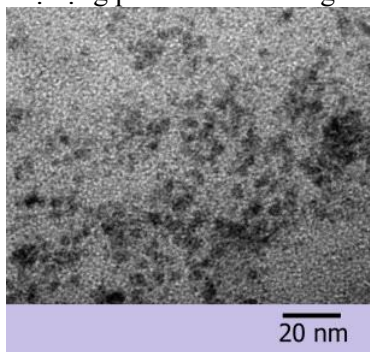


Hình 2. Sơ đồ quy trình chế tạo hạt nano $\text{CdS}/\text{ZnS}/\text{SiO}_2$

Kích thước và hình dạng của các hạt nano được xác định qua kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) và kính hiển vi điện tử quét (SEM) trên các hệ đo của Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm khoa học và Công nghệ Việt Nam. Cấu trúc vật liệu được xác định qua giản đồ nhiễu xạ tia X trên thiết bị của hãng Siemen, model D5000 (Đức) tại trường Đại học KHTN, Đại học Quốc gia Hà Nội. Phổ hấp thụ quang học được đo bằng máy quang phổ JASCO; phổ huỳnh quang được ghi lại trên máy quang phổ kế Cary Eclipse (Varian) và phép đo thời gian sống phát quang được thực hiện trên hệ đo tại viện Vật lý, sử dụng nguồn kích thích là diode phát quang (LED).

3. Kết quả và thảo luận

Hình 3 trình bày ảnh TEM của các chấm lượng tử CdS/ZnS phân tán trong nước; ảnh cho thấy các hạt nano này là các đám hạt nano, cũng khá đơn phân tán và có dạng là các chấm nhỏ. Quan sát qua ảnh TEM, kích thước các hạt này được đánh giá $\sim 3 - 5$ nm. Kết quả đo nhiễu xạ tia X của mẫu hạt nano CdS/ZnS được trình bày trên hình 4. Đối với các chấm lượng tử CdS/ZnS chế tạo trong dung môi nước/citrate, kết quả nhiễu xạ tia X cho thấy, hiệu suất kết tinh của mẫu còn kém hiệu quả, không được tốt như các chấm lượng tử chế tạo trong dung môi ở nhiệt độ cao. Điều này có thể giải thích là vật liệu nano CdS/ZnS chưa đạt được độ kết tinh trong môi trường nước như điều kiện thực nghiệm, cần tìm ra điều kiện tối ưu hơn. Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu cũng cho thấy CdS có cấu trúc greenockite còn ZnS kết tinh ở dạng lục giác wurtzite. Các vạch nhiễu xạ cũng quan sát thấy được độ rộng phổ khá lớn chứng tỏ các hạt có kích thước nano mét



Hình 3. Ảnh TEM của các hạt nano CdS/ZnS

Hình 5 trình bày phổ hấp thụ của các hạt nano CdS và CdS/ZnS chế tạo trong môi trường nước/citrate. Không quan sát thấy đỉnh hấp thụ; bờ hấp thụ quan sát thấy không được sắc nét như trong trường hợp các hạt nano chế tạo trong các dung môi hữu cơ ở nhiệt độ cao. Điều này cũng phù hợp với kết quả đo nhiễu xạ tia X. Có thể thấy bờ hấp thụ của các hạt nano CdS/ZnS không lệch nhiều so với bờ hấp thụ của các hạt nano CdS.

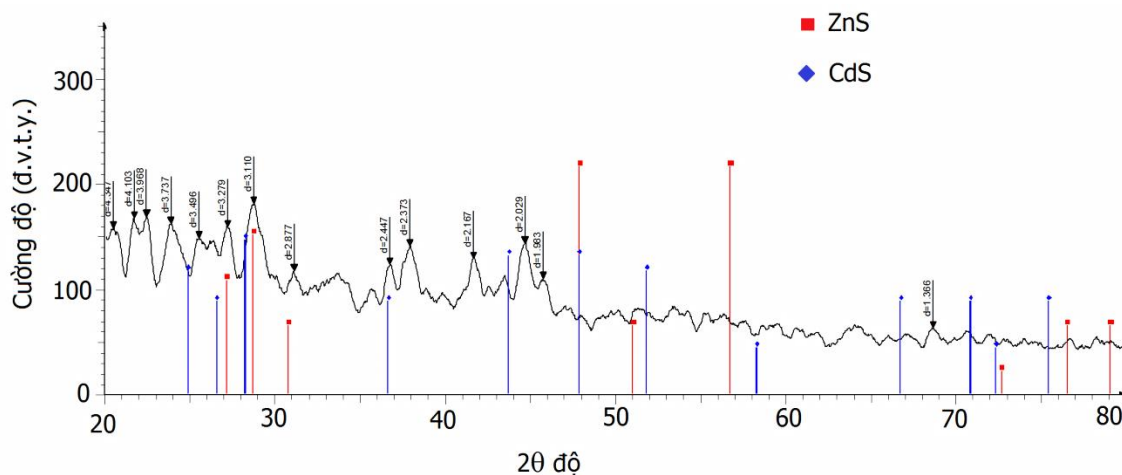
Do không quan sát thấy đỉnh hấp thụ nên khó có thể xác định được năng lượng vùng cấm của các hạt nano CdS và CdS/ZnS bằng phương pháp ngoại suy từ đồ thị của phổ hấp thụ. Độ rộng vùng cấm của các hạt nano được ước tính gần đúng từ bờ hấp thụ ~ 452 nm. Sử dụng biểu thức Brus – Kavanama trong phương pháp gần đúng khối lượng hiệu dụng được phát triển bởi L. Brus trong trường hợp giam giữ mạnh sẽ tính được độ rộng vùng cấm hiệu dụng của các chấm lượng tử [11]:

$$E_{\text{hạt nano}} = E_{\text{gkhởi}} + \frac{h^2 \pi^2}{2e r^2} \left(\frac{1}{m_e^*} - \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1,8 e}{\epsilon r} \quad (2)$$

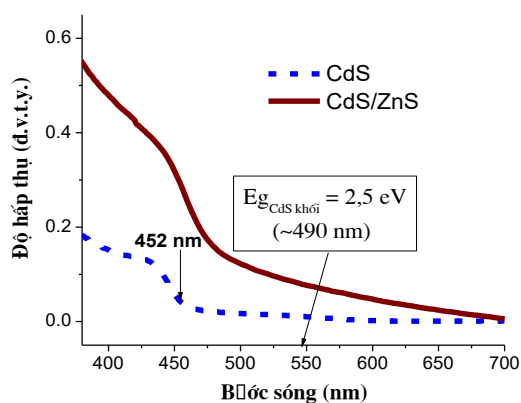
trong đó, đối với bán dẫn CdS có khối lượng hiệu dụng của electron và lỗ trống là $m_e^* = 0,21m_0$; $m_h^* = 0,68 m_0$, hằng số điện $\epsilon = 9,4$. Từ công thức này, kích thước hạt nano CdS được ước tính ~ 3 nm.

Hình 6 trình bày phổ huỳnh quang của các hạt nano CdS và CdS/ZnS dưới bước sóng kích thích 310 nm của đèn Xenon. Mẫu CdS/ZnS được chế tạo với bước có ZnS cuối cùng trong quy trình chế tạo được khuấy ở 75°C trong một khoảng thời gian nhất định. Phổ huỳnh quang của hạt nano CdS quan sát thấy hai dải hấp thụ, một dải có cực đại ở bước sóng 480 nm – là phát xạ nội tại của CdS, một dải ở phía sóng dài được quy cho phát xạ bề mặt. Phổ huỳnh quang của mẫu

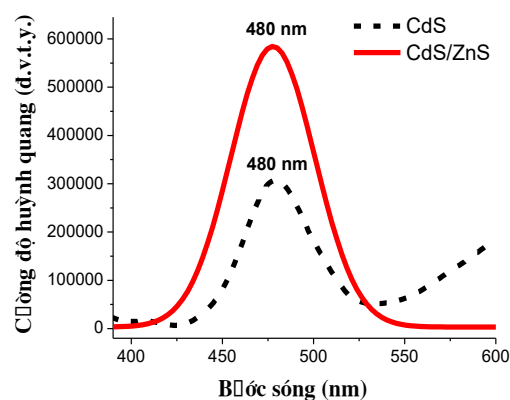
CdS/ZnS không quan sát thấy phát xạ bề mặt nữa, chỉ có phát xạ nội tại của CdS cũng tại 480 nm và cường độ phát xạ lớn hơn nhiều so với cường độ phát xạ của hạt CdS không có ZnS. Điều này cho thấy vai trò của lớp vỏ bọc ZnS làm tăng hiệu suất phát xạ của hạt nano CdS.



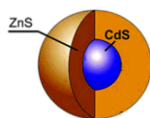
Hình 4. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các hạt nano CdS/ZnS



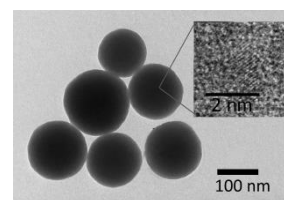
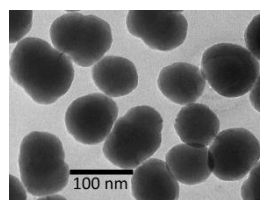
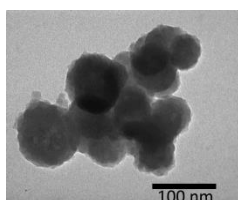
Hình 5. Phổ hấp thụ của các chấm lượng tử CdS và CdS/ZnS



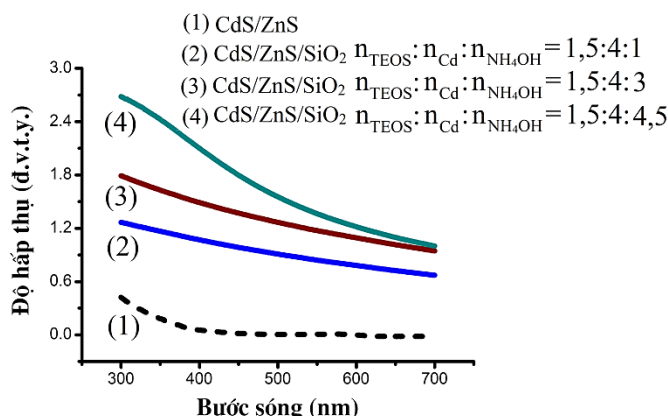
Hình 6. Phổ hấp thụ của các chấm lượng tử CdS và CdS/ZnS



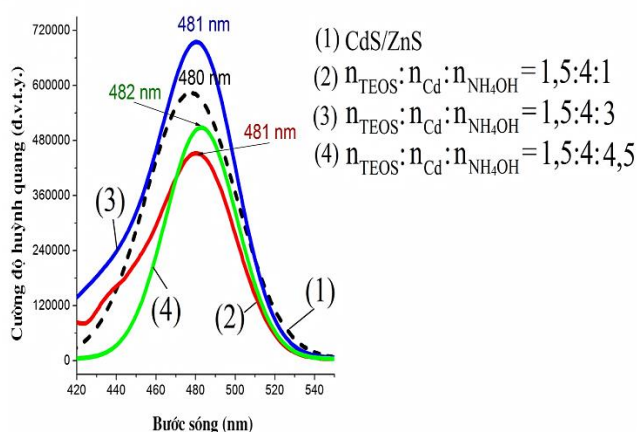
Hình 7. Minh họa cấu trúc lõi/vỏ của các hạt nano CdS/ZnS đã chế tạo



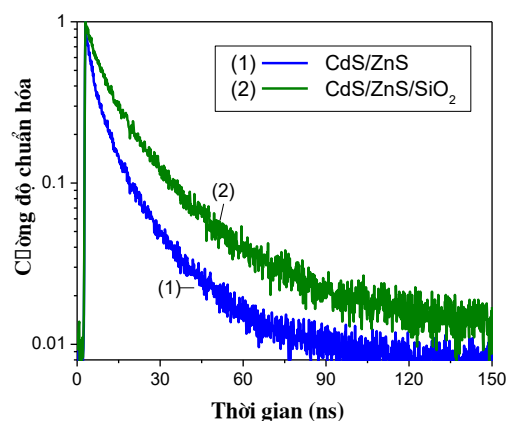
Hình 8. Ảnh TEM của các hạt nano CdS/ZnS/SiO₂ được chế tạo với lượng xúc tác NH₄OH thay đổi theo tỷ lệ mol TEOS: Cd: NH₄OH từ trái sang phải lần lượt là 1,5:4:1; 1,5:4:3, và 1,5:4:4,5



Hình 9. Phổ hấp thụ của các hạt nano CdS/ZnS/SiO₂ các lượng xúc tác khác nhau (mẫu 2, 3, 4) so sánh với các chấm lượng tử CdS/ZnS không bọc (mẫu 1)



Hình 10. Phổ huỳnh quang của các hạt nano CdS/ZnS/SiO₂ chế tạo với các lượng xúc tác khác nhau (mẫu 2, 3, 4) so sánh với các chấm lượng tử CdS/ZnS không bọc (mẫu 1)



Hình 11. Đường cong suy giảm huỳnh quang của các hạt nano CdS/ZnS/SiO₂ so sánh với các hạt nano CdSe/CdS với cùng lượng tiền chất ban đầu và cùng nồng độ chấm lượng tử CdS/ZnS

So sánh phổ huỳnh quang của các hạt nano CdS/ZnS với phổ huỳnh quang của các hạt nano lõi CdS trong cùng điều kiện sẽ cho thông tin về cấu trúc của các hạt nano CdS/ZnS. Trước hết, phải khẳng định rằng phát xạ ở 480 nm của các hạt nano CdS/ZnS chính là phát xạ của bán dẫn CdS lõi, không thể là phát xạ của bán dẫn ZnS vì bán dẫn khối ZnS có độ rộng vùng cấm là 3,6 eV (tương ứng với phát xạ ở bước sóng ~344 nm). Kết quả này cũng phù hợp với kết quả đo phổ hấp thụ: bờ hấp thụ của các hạt nano CdS/ZnS không dịch nhiều so với bờ hấp thụ của CdS. Cường độ phát xạ của các hạt nano CdS/ZnS tăng lên đáng kể so với cường độ phát xạ của các hạt nano CdS lõi chứng tỏ lớp bán dẫn CdS đã tạo thành lớp vỏ bọc xung quanh các hạt nano CdS để hạn chế các trạng thái bề mặt, làm giảm các tái hợp không bức xạ làm cường độ huỳnh quang tăng lên. Như vậy, có thể khẳng định cấu tạo của các hạt nano CdS/ZnS bao gồm lõi CdS và vỏ ZnS (hình 7).

Để tăng khả năng cho các ứng dụng đánh dấu, các chấm lượng tử CdS/ZnS được bọc thêm lớp vỏ silica như trình bày ở mục 2. Hình 8 trình bày ảnh TEM của các mẫu hạt nano CdS/ZnS/SiO₂ được chế tạo với lượng xúc tác thay đổi, trong đó có ảnh HR-TEM chụp từ một vùng trong một

hạt nano SiO_2 (ảnh nhỏ bên phải) trong đó quan sát thấy miền kết tinh trong hạt SiO_2 . Miền kết tinh này được quy cho các chấm lượng tử CdS/ZnS có trong hạt nano silica.

Đối với lượng xúc tác ít (ảnh thứ nhất, bên trái trên hình 8), các hạt nano SiO_2 chưa hình thành rõ nét. Tuy nhiên cũng có thể thấy các đám SiO_2 co cụm lại thành các vị trí hạt như trên hình với kích thước trung bình khoảng 60-80 nm. Trong phương pháp Stöber, lượng xúc tác NH_4OH có vai trò quan trọng trong quá trình tạo hạt, nó vừa cung cấp nước cho phản ứng thủy phân, vừa tạo môi trường pH cao thúc đẩy phản ứng ngưng tụ. Khi lượng xúc tác chưa đủ, các hạt silica chưa hình thành được tròn đầy. Khi lượng xúc tác tăng lên 300 μL , các hạt nano SiO_2 đã hình thành rõ biên hạt. Khi lượng xúc tác tăng gấp 4,5 lần, các hạt nano silica hình thành khá tròn với bề mặt tương đối nhẵn, kích thước từ 100-120 nm. Tuy nhiên các nghiên cứu chỉ ra rằng, với các lượng xúc tác cao hơn sẽ ảnh hưởng đến phát xạ của các chấm lượng tử.

Tính chất hấp thụ của các hạt nano CdS/ZnS/ SiO_2 được khảo sát trong vùng UV-VIS trong điều kiện nhiệt độ phòng theo ảnh hưởng của lượng xúc tác có mặt trong quá trình phản ứng. Hình 9 trình bày phổ hấp thụ của các hạt nano CdS/ZnS/ SiO_2 theo lượng xúc tác NH_4OH so sánh với phổ hấp thụ của các hạt nano CdS/ZnS với cùng nồng độ chấm lượng tử. Có thể thấy phổ hấp thụ của các hạt nano CdS/ZnS/ SiO_2 là một đường dốc và không thể quan sát thấy được bờ hấp thụ như trong phổ hấp thụ của các chấm lượng tử CdS/ZnS không bọc silica, điều này có thể giải thích là do có sự tương tác giữa các chấm lượng tử với nền silica và do hấp thụ của nền silica nên không quan sát thấy bờ hấp thụ. Độ hấp thụ của các hạt nano CdS/ZnS/ SiO_2 cao hơn hẳn các chấm lượng tử CdS/ZnS là do đóng góp hấp thụ của nền silica.

Hình 10 trình bày phổ huỳnh quang của các hạt nano CdS/ZnS/ SiO_2 được chế tạo với các lượng xúc tác thay đổi so sánh với các hạt nano CdS/ZnS không bọc silica dưới bước sóng kích thích 310 nm của đèn Xenon. Có thể thấy đỉnh phát xạ huỳnh quang của các hạt nano CdS/ZnS/ SiO_2 không bị lệch nhiều so với cực đại phát xạ của các hạt nano CdS/ZnS. Điều này chứng tỏ phát xạ của các mẫu hạt nano CdS/ZnS/ SiO_2 là phát xạ của các chấm lượng tử CdS/ZnS.

Kết quả đo huỳnh quang cho thấy, cường độ phát xạ của mẫu CdS/ZnS/ SiO_2 với lượng xúc tác nhỏ nhất (mẫu 2) bị giảm đáng kể so với các hạt nano CdS/ZnS không bọc silica. Điều này được giải thích là do lượng xúc tác nhỏ, không đủ để tạo hạt SiO_2 , các chấm lượng tử CdS/ZnS sẽ bị mất mát trong quá trình rửa mẫu, làm huỳnh quang giảm. Điều này cũng thể hiện khi quan sát trên ảnh TEM hình 8. Cường độ huỳnh quang của các hạt nano CdS/ZnS/ SiO_2 (mẫu số 3, $n_{\text{TEOS}}:n_{\text{Cd}}:n_{\text{NH}_4\text{OH}}$ là 1,5:4:3) tăng cao so với các hạt nano CdS/ZnS không bọc. Điều này có thể giải thích các hạt SiO_2 đã tạo được hoàn chỉnh và bọc được các chấm lượng tử CdS/ZnS, làm cường độ huỳnh quang tăng. Với mẫu có lượng xúc tác lớn nhất (mẫu 4), cường độ huỳnh quang lại giảm dù hạt nano silica tạo thành khá đồng đều và có dạng cầu. Sự giảm huỳnh quang này có thể được giải thích do lượng xúc tác lớn, gây nên độ pH của dung dịch tăng, dẫn đến làm giảm phát xạ của các chấm lượng tử CdS/ZnS trong nền silica. Như vậy, nếu chỉ quan tâm đến cường độ phát xạ, cần chọn tỷ lệ chất xúc tác hợp lý.

Quan sát trên phổ huỳnh quang hình 10 cho thấy, phía trái của phổ huỳnh quang của các mẫu CdS/ZnS/ SiO_2 (phía sóng ngắn) có xuất hiện một số vai nhỏ gần vị trí bước sóng 400 - 420 nm. Các đỉnh phát xạ này có thể quy cho phát xạ của nền SiO_2 vì phát xạ của mạng SiO_2 chế tạo bằng phương pháp sol-gel có thể quan sát thấy bằng thực nghiệm trong khoảng từ ~ 400 đến 600 nm [10].

Hình 11 trình bày đường cong suy giảm huỳnh quang của các hạt nano CdS/ZnS/ SiO_2 mẫu chế tạo với tỷ lệ mol $n_{\text{TEOS}}:n_{\text{Cd}}:n_{\text{NH}_4\text{OH}}$ là 1,5:4:3 so sánh với các hạt nano CdS/ZnS với cùng lượng tiền chất ban đầu và cùng nồng độ chấm lượng tử CdS/ZnS với bước sóng kích thích của laser 480 nm, bước sóng phân tích là 480 nm. Như đã biết, đường cong dập tắt dần huỳnh quang của các hạt nano bán dẫn hay chấm lượng tử là một tập hợp của nhiều hàm mũ (multi - exponential). Mỗi một thành phần của một tập hợp hạt nano có thời gian sống theo hàm mũ đơn riêng của nó, và phân bố các tốc độ tắt dần bên trong tập hợp này sinh ra sự tắt dần theo nhiều hàm mũ. Thêm nữa, sự tắt dần huỳnh quang của mỗi một thành phần là hàm đơn mũ tại thời điểm đã cho, nhưng nó thẳng giáng theo thời gian, do vậy sự tắt dần huỳnh quang của các hạt nano

chấm lượng tử (thậm chí là đơn hạt) và của tập hợp các hạt nano thường tuân theo nhiều hàm mũ. Sử dụng kết quả phân tích theo tập hợp nhiều hàm mũ, thời gian sống trung bình của các hạt nano CdS/ZnS/SiO₂ được xác định là ~ 38,6 ns, và lớn hơn thời gian sống trung bình của các hạt nano CdS/ZnS không có lớp vỏ silica (được xác định ~ 33,5 ns). Điều này có thể giải thích do có lớp vỏ silica, phát xạ của các hạt nano CdSe/CdS được ổn định hơn, nên thời gian sống dài hơn. Điều này có ý nghĩa trong việc đưa các hạt nano CdS/ZnS/SiO₂ cho các ứng dụng đánh dấu huỳnh quang.

4. Kết luận

Trong bài báo này, chúng tôi đã lần đầu tiên chế tạo thành công các chấm lượng tử CdS/ZnS và CdS/ZnS/SiO₂ trực tiếp trong môi trường nước và ethanol. Cường độ huỳnh quang của các hạt nano CdS/ZnS/SiO₂ phụ thuộc sự tạo thành vỏ SiO₂ bao quanh các hạt nano CdS/ZnS hay phụ thuộc vào chất xúc tác có trong phản ứng. Thời gian sống phát quang của các hạt nano CdS/ZnS/SiO₂ được xác định dài hơn so với thời gian sống phát quang của các hạt nano CdS/ZnS. Chúng tôi sẽ tiếp tục thực hiện nghiên cứu chế tạo các chấm lượng tử bán dẫn A^{II}B^{VI} pha tạp ion đất hiếm bọc vỏ silica cho các ứng dụng phát sáng.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi đề tài Khoa học Công nghệ cấp Bộ Giáo dục và Đào tạo mã số B2022-TNA-37.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] V. Korbutyak and O.V. Kovalenko, *Nanostructures of A²B⁶ Semiconductor Compounds*, Mykola Gogol Nizhyn State University Publishing House, April 2020.
- [2] M. Junaid, M. Imran, M. Ikram, and M. Naz, "The study of Fe-doped CdS nanoparticle-assisted photocatalytic degradation of organic dye in wastewater," *Appl. Nanosci.*, vol. 9, pp. 1593–1602, 2019, doi: 10.1007/s13204-018-0933-3.
- [3] Y. Zhang, B. Liu, Z. Liu, and J. Li, "Research progress in the synthesis and biological application of quantum dots," *New J. Chem.*, vol. 46, pp. 20515–20539, 2022, doi: 10.1039/D2NJ02603A.
- [4] V. F. Kabanov, Y. E. Pereverzev, O.A. Hassoon, and E. G. Glukhovskoy, "Study properties of monolayers with quantum dots of semiconductors A²B⁶ and A³B⁵," *Materials Today: Proceedings*, vol. 5, Part 3, pp. 13735–13738, 2018, doi:10.1016/j.matpr.2018.02.012.
- [5] O.A. Aladesuyi, T.C. Lebepe, R. Maluleke, and O.S. Oluwafemi, "Biological applications of ternary quantum dots: A review," *Nanotechnology Reviews*, vol. 11, pp. 2304–2319, 2022, doi:10.1515/ntrev-2022-0136.
- [6] X. H. Pham, S. M. Park, K. M. Ham, S. Kyeong, B. S. Son, J. Kim, E. Hahm, Y. H. Kim, S. Bock, W. Kim, S. Jung, S. Oh, S. H. Lee, D. W. Hwang, and B. H. Jun, "Synthesis and Application of Silica-Coated Quantum Dots in Biomedicine," *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 22, no. 18, 2021, Art. no. 0116, doi:10.3390/ijms221810116.
- [7] V. C. Niculescu, "Mesoporous Silica Nanoparticles for Bio-Applications," *Front. Mater.*, vol. 7, 2020, Art. no. 36, doi: 10.3389/fmats.2020.00036.
- [8] V. H. Chu, A. T. Chu, T. B. N. Nguyen, H. N. Tran, Q. L. Nguyen, and T. K. L. Vu, "Synthesis and Optical Characterizations of the Fluorescence Silica Nanoparticles Containing Quantum Dots," *VNU Journal of Science: Mathematics - Physics*, vol. 36, no. 2, 2020, doi: 10.25073/2588-1124/vnumap.4476.
- [9] T. Bakos, "Defects in Amorphous SiO₂ Reactions, Dynamics and Optical properties," Doctoral thesis in Physics, Vanderbilt University, Nashville, Tennessee, 2003.
- [10] M.S. Dhlamini, J.J. Terblans, R.E. Kroon, O.M. Ntwaeaborwa, J.M. Ngaruiya, J.R. Botha, and H.C. Swart, "Photoluminescence properties of SiO₂ surface-passivated PbS nanoparticles," *South African Journal of Science*, vol. 104, pp. 398–402, 2008.
- [11] Y. Kayanuma, "Quantum-size effects of interacting electrons and holes in semiconductor microcrystals with spherical shape," *Physical Review B*, vol. 38, no. 14, pp. 9797–9805, 1988, doi: 10.1103/PhysRevB.38.9797.